

L'addition de difluorocarbenes au barrelene et aux molécules apparentées

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimie

par

Mehmet ACAR

de la

TURQUIE

Thèse N° 1891

GENÈVE
Imprimerie Nationale
1979

L'addition de difluorocarbenes au barrelene et aux molécules apparentées

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimie

par

Mehmet ACAR

de la

TURQUIE

Thèse N° 1891

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs C.W. JEFFORD, professeur ordinaire et directeur de thèse, U. BURGER, chargé de cours (Département de Chimie organique - Genève) et G. KLUMPP, professeur (De Vrije Universiteit - Amsterdam) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 2 novembre 19 78

Thèse



Le Doyen :

B. Levrat

Bernard LEVRAT



Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Département de Chimie Organique de l'Université de Genève, sous la direction du professeur C. W. Jefford, durant les années 1974-1978.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au professeur C. W. Jefford pour m'avoir accueilli dans ses laboratoires, ainsi que pour les contacts stimulants que j'ai eus avec lui tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont aussi au Docteur U. Burger, qui m'a toujours très amicalement aidé et dont j'ai pu apprécier les conseils judicieux et compétants.

Je remercie également Madame Docteur A. Delay pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec elle, ainsi que pour m'avoir aidé à formuler mes idées dans une langue qui n'est pas la mienne.

Je suis également reconnaissant aux Autorités de l'Université d'Izmir pour m'avoir accordé un congé durant la réalisation des travaux faisant l'objet de cette thèse.

Annem ve babama

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
1. Synthèses des oléfines choisies	3
1.1. Le barrélène	3
1.1.1. Préparation du barrélène à partir de l'hydroquinone	3
1.1.2. Autres préparation du barrélène	6
2. Additions du difluorocarbène	
2.1. Choix du carbène	11
2.2. Addition du difluorocarbène au barrélène	12
2.3. Addition du difluorocarbène au difluorohomobarré- lène	13
2.4. Addition du difluorocarbène à l'homobarrélène	14
2.5. Addition du difluorocarbène au benzobarrélène	14
2.6. Addition du difluorocarbène au cyclooctadiène-1,4	16
2.7. Discussion des résultats obtenus	16
3. Transpositions thermiques des dérivés fluorés du système tétracyclodécénique	27
3.1. Introduction	27
3.2. Résultats obtenus	33
3.2.1. Thermolyse du composé biscyclopropanique <u>39</u>	33
3.2.2. Thermolyse du composé isomère <u>40</u>	34
3.3. Discussions des résultats	35
3.4. Mécanisme des réactions de stéréomutation et de cycloaddition intramoléculaire (2 + 2)	39
4. Détermination des structures et propriétés spectrales des produits obtenus	44

4.1.	Introduction	44
4.2.	Principes généraux de RMN	
4.2.1.	Symétrie moléculaire et spectres RMN	44
4.2.2.	Couplages caractéristiques des gem-difluoro- cyclopropanes substitués	47
4.2.3.	Effet d'anisotropie	
4.2.3.1.	Anisotropie de l'unité cyclopropanique	49
4.2.3.2.	Anisotropie de la double liaison	51
4.2.4.	Couplages " à travers l'espace "	52
4.3.	Spectrométrie de masse	56
	Spectres ^1H , ^{19}F , ^{13}C - RMN	60
	Tableaux numériques relatifs aux spectres donnés	75
5.	PARTIE EXPERIMENTALE	
5.1.	Généralités	77
5.1.1.	Spectroscopie	77
5.1.2.	Chromatographie	78
5.2.	Synthèse du barrélène	79
5.2.1.	Préparation de l'anhydride de l'acide 5,7-dioxo- bicyclo [2.2.2] octane-2,3-dicarboxylique (<u>9</u>)	79
5.2.2.	Préparation de l'acide 5,7-dioxobicyclo [2.2.2]- octane-2,3-dicarboxylique (<u>10</u>)	80
5.2.3.	Préparation du 5,7-dioxobicyclo [2.2.2] octène-2	80
5.2.4.	Préparation de la bistosylhydrazone du 5,7-dioxo- bicyclo [2.2.2] octène-2 (<u>12</u>)	81
5.2.5.	Préparation du bicyclo [2.2.2] octatriène (<u>3</u>)	81
5.3.	Préparation de la dioxime du 5,7-dioxobicyclo- [2.2.2] octène-2 (<u>32</u>)	82

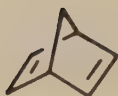
5.4.	Préparation du 5,7-diaminobicyclo [2.2.2]octène-2	83
5.5.	Addition du difluorocarbène	
5.5.1.	Méthode de Seyferth et al.	83
5.5.1.1.	Généralités	83
5.5.1.2.	Mode opératoire général	84
5.5.1.3.	Addition du difluorocarbène au barrélène	85
5.5.1.4.	Addition du difluorocarbène à l'homobarrélène	85
5.5.1.5.	Addition du difluorocarbène au benzobarrélène	85
5.5.1.6.	Addition du difluorocarbène au cyclooctadiène-1,4	86
5.5.2.	Méthode de Burton et Nae	86
5.5.2.1.	Généralités	86
5.5.2.2.	Mode opératoire général	87
5.6.	Thermolyses des composés tétracycliques <u>39</u> et <u>40</u>	87
	REFERENCES	89
	Résumé	96

INTRODUCTION

Le difluorocarbène, dans son état fondamental $\sigma^2[1]$, réagit normalement avec les monoènes et polyènes par cyclopropanation, c'est-à-dire par addition chélétropique 1,2. A ce type notoire et général pour tous les carbènes, il s'est ajouté récemment un autre type de réaction d'addition, à savoir l'addition chélétropique homo-1,4 [2]. Ainsi, le norbornadiène (1) réagit avec le difluorocarbène pour donner lieu à la formation du gem-difluoro-bishomoprismane (2) à côté des produits de cyclopropanation ordinaires. D'autres halocarbènes donnent des résultats analogues, mais avec des rendements plus faibles en produit d'addition 1,4 [3].

Le but du présent travail était de connaître la portée et les limitations de ce nouveau principe réactionnel. A cet effet, nous avons étudié les réactions du difluorocarbène avec une série de diènes homoconjugués de structure proche de celle du norbornadiène. Les molécules sélectionnées pour notre travail sont le barrélène (3), l'homobarrélène (4), le benzobarrélène (5) et le cyclooctadiène-1,4 (6).

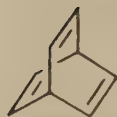
Dans un premier chapitre, nous allons décrire et commenter la préparation des diènes sélectionnés. Dans le chapitre suivant, nous présenterons et discuterons les résultats de l'addition du difluorocarbène sur ces polyènes. Quant au troisième chapitre, il sera consacré aux transpositions thermiques des difluorocyclopropanes obtenus précédemment. La détermination de la structure des produits d'addition du difluorocarbène aux diènes cités fera l'objet du quatrième chapitre ; les spectres de masse



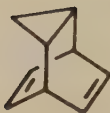
1
-



2
-



3
-



4
-



5
-



6
-

(SM) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H), du fluor (^{19}F) et du carbone (^{13}C) y seront discutés. La partie expérimentale et la bibliographie termineront le présent travail.

1. SYNTHESES DES OLEFINES CHOISIES

1.1. Le barrélène.

Il est bien connu que le barrélène donne avec les diénophiles classiques des réactions de cycloaddition [2+2+2] [4]. On sait en outre qu'il additionne le brome en position 1,4 [5]. Ces propriétés montrent clairement qu'il existe une analogie entre le comportement du barrélène et celui du norbornadiène. En revanche, lorsque débute ce travail, on ne sait encore rien de son comportement face aux carbènes. Ce sont ces raisons qui nous ont amenés à le choisir comme substrat pour notre étude sur la portée et les limites des additions carbéniques homo-1,4.

1.1.1. Préparation du barrélène à partir de l'hydroquinone.

Plusieurs synthèses du barrélène, comportant chacune ses inconvénients, sont décrites dans la littérature (vide infra). Nous présentons ici une nouvelle approche qui est relativement courte, facile à exécuter, et qui nécessite des matières de départ courantes et bon marché [22]. La stratégie de cette synthèse est résumée dans le schéma 1.

L'étape clé, à savoir la construction du squelette bicyclo[2.2.2]octanique, se réalise aisément par simple chauffage à 200°C de l'hydroquinone (7) avec l'anhydride maléique (8) [6,7]. L'adduit de Diels-Alder (9), facilement séparable des matières de départ n'ayant pas réagi, est converti alors par hydrolyse en son diacide (10). Le rendement après les deux étapes est de 7 %, mais peut, bien entendu, être augmenté par recyclage des produits de départ non consommés.

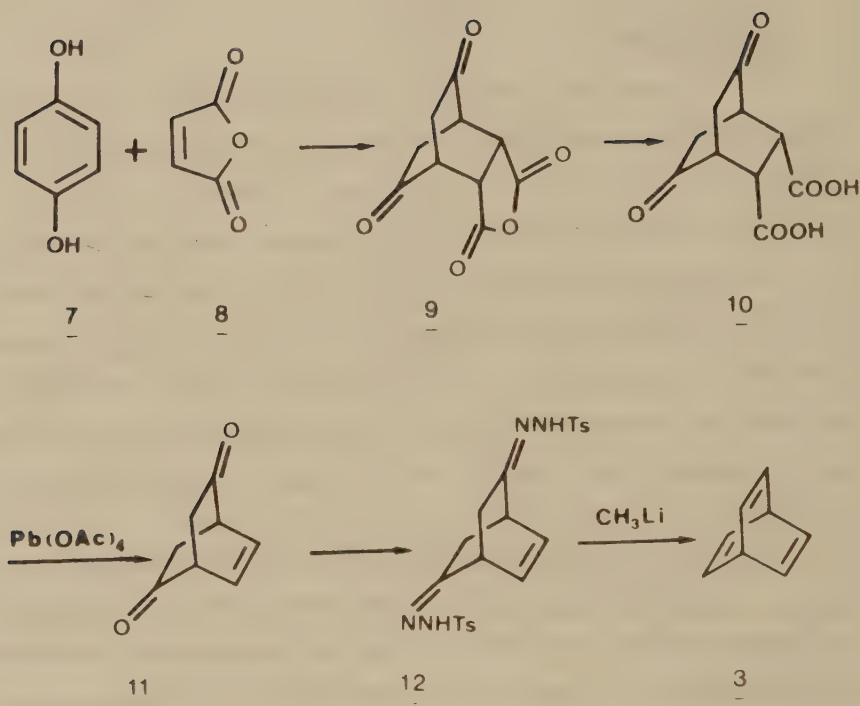


Schéma 1 : Synthèse du barrélène à partir de l'hydroquinone.

La bisdécarboxylation oxydative [8] du diacide 10 par le tétraacétate de plomb dans un mélange pyridine-dioxanne, fournit ensuite le 5,7-dioxobicyclo[2.2.2]octène-2 (11), produit connu [9], avec un rendement de 42 %. Les conditions optimales pour cette étape cruciale consistent à chauffer le mélange réactionnel pendant 10 minutes à 60°C , sous atmosphère d'azote. On a constaté en outre que, pour atteindre le rendement signalé, il est primordial d'agiter préalablement le mélange de départ sans la pyridine. Ceci permet très probablement au tétraacétate de plomb d'échanger un ou plusieurs de ses acétates avec l'anion de

l'acide à décarboxyler [8,10].

L'étape suivante, c'est-à-dire la conversion de la di-cétone 11 en sa bistosylhydrazone (12), ne pose aucun problème (rendement de 98 %). Enfin, le traitement de cette dernière (12) avec un excès de méthyllithium à -23°C fournit le barrélène (3) avec un rendement de 10-15 %, accompagné de benzène. La formation du benzène sous ces conditions est surprenante et mérite un commentaire.

Il a été prouvé [11,12] que la formation d'une oléfine telle que 18 selon la réaction de Bamford-Stevens passe, entre autres, par un anion vinylique (17) (voir schéma 2).

L'action de base sur la tosylhydrazone de départ (13) donne successivement les anions 14 et 15. Ce dernier perd une molécule d'azote pour donner l'anion vinylique 17 qui capte un proton et fournit l'oléfine correspondante (18).

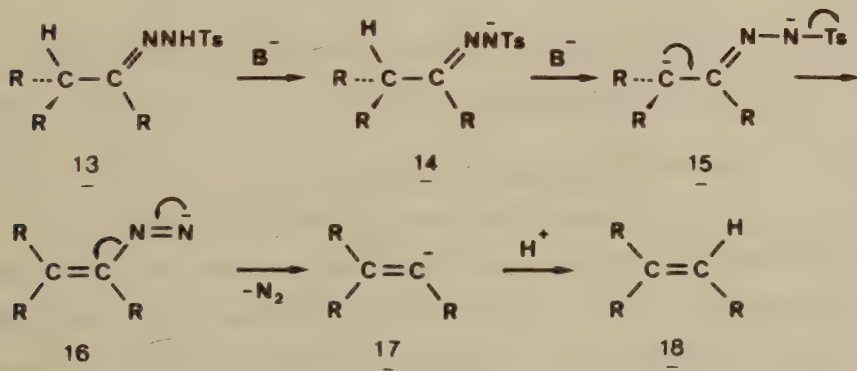


Schéma 2 : Mécanisme de la réaction de Bamford-Stevens.

L'extension de ce modèle au cas de la bis-tosylhydrazone 12 conduit à supposer qu'un anion barrélényle-2 (19) se for-

me au cours de la réaction (schéma 3). La cycloréversion de ce dernier, fournissant le benzène et l'acétylure 21, entre en compétition avec la protonation menant au barrélène (3) [13,14]. La décomposition de l'anion 19, dans le milieu réactionnel, peut s'expliquer par le fait que celui-ci a certainement un niveau énergétique plus haut que le barrélène qui lui, reste intact.

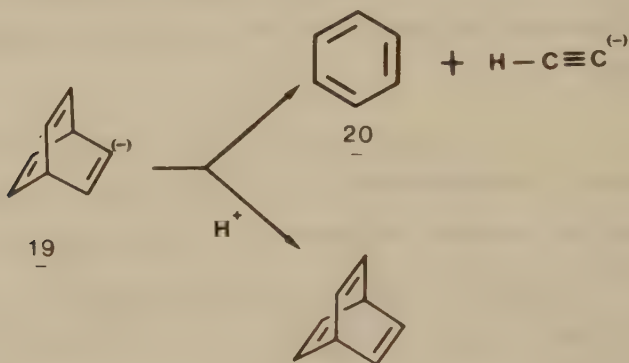


Schéma 3 : Mécanisme de la formation du barrélène et du benzène à partir de la bistosylhydrazone 12.

D'autres mécanismes analogues, comprenant notamment un dianion du barrélène, peuvent être écrits.

1.1.2. Autres préparations du barrélène.

Les premières synthèses connues du barrélène [5,15] partent de l' α -pyrone (23), obtenue par pyrolyse de l'acide coumalique (22) à 670°C sur de fines tournures de cuivre (voir schéma 4). La construction du squelette bicyclique se fait par une double réaction de Diels-Alder décarboxylative, avec la méthylvinylcétone dans le cas a) [15] et avec l'acrylate de méthyle dans le cas b) [5].

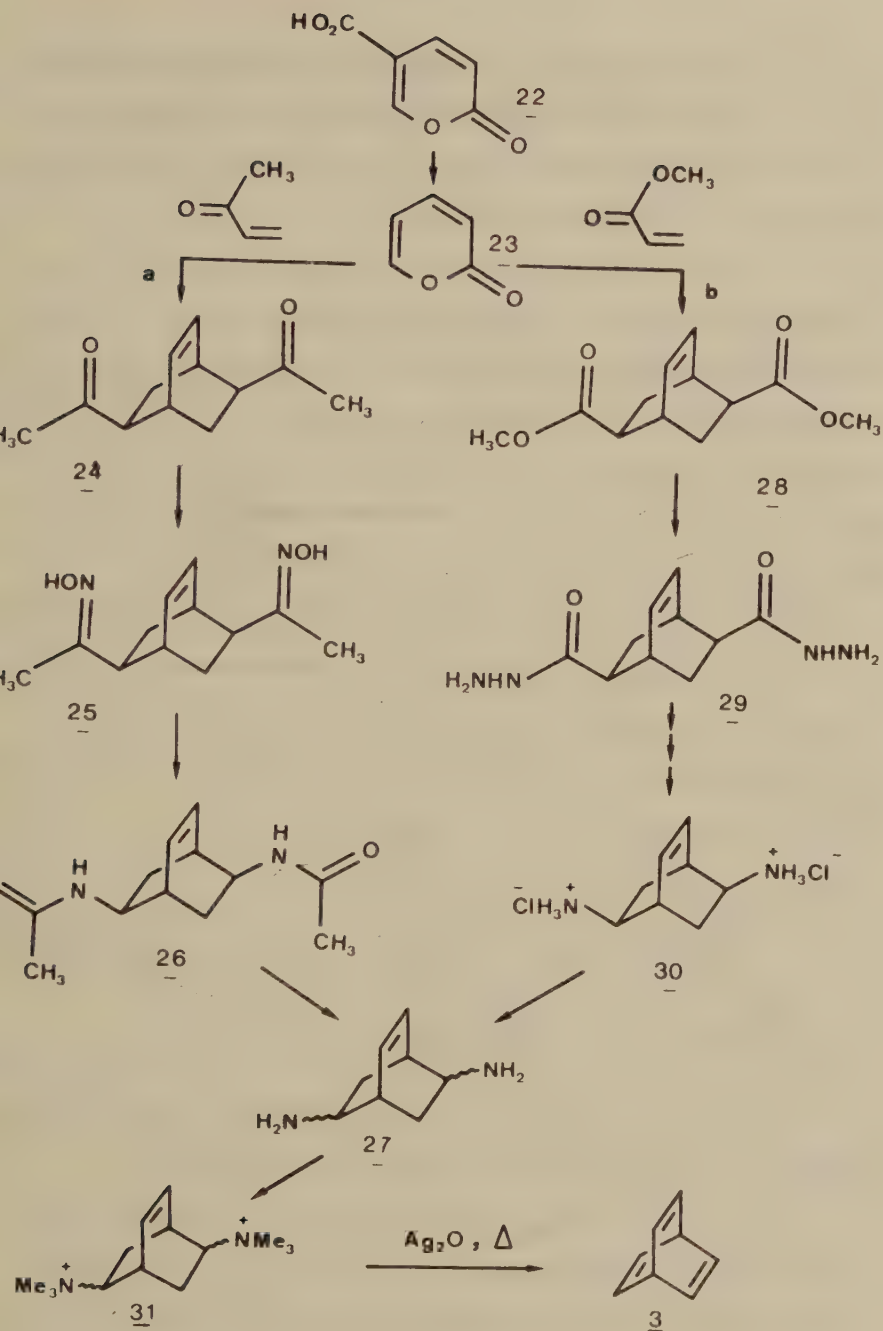


Schéma 4 : Synthèses du barrelène à partir de 1' α -pyrone.

couple sodium-éthanol fournit la diamine 27 avec un rendement de 53 %. Signalons qu'une autre méthode de conversion de la dicétone 11 en barrélène (3), faisant intervenir une double réaction de Chugaev modifiée, vient d'être publiée [16].

Au moment où nous avons commencé nos travaux, la seconde approche connue pour la synthèse du barrélène consistait en l'halogénéation radicalaire du bicyclo[2.2.2]octène-2, suivie par la déshydrohalogénéation des produits obtenus [17]. Le barrélène était isolé du mélange réactionnel par chromatographie gaz-liquide à température programmée, avec un faible rendement (2 %).

Au cours de la réalisation de nos travaux, une nouvelle synthèse du barrélène (3), utilisant le cyclooctatétrène (33) comme produit de départ, a paru dans la littérature [18].

Comme le montre le schéma 6, la bisdécarboxylation de l'adduit de Diels-Alder (34) par le dicarbonylbis (triphénylphosphine) de nickel fournit l'hydrocarbure de Nenitzescu (35). Ce dernier réagit comme diénophile avec la 2,5-diméthyl-3,4-diphénylcyclopentadiénone pour donner l'adduit 36, dont la photolyse donne naissance au barrélène (3). Le rendement global est de 24 %.

Si elle ne nécessitait pas un équipement spécial et des réactifs chers et toxiques, cette méthode constituerait incontestablement la méthode idéale à l'échelle préparative.

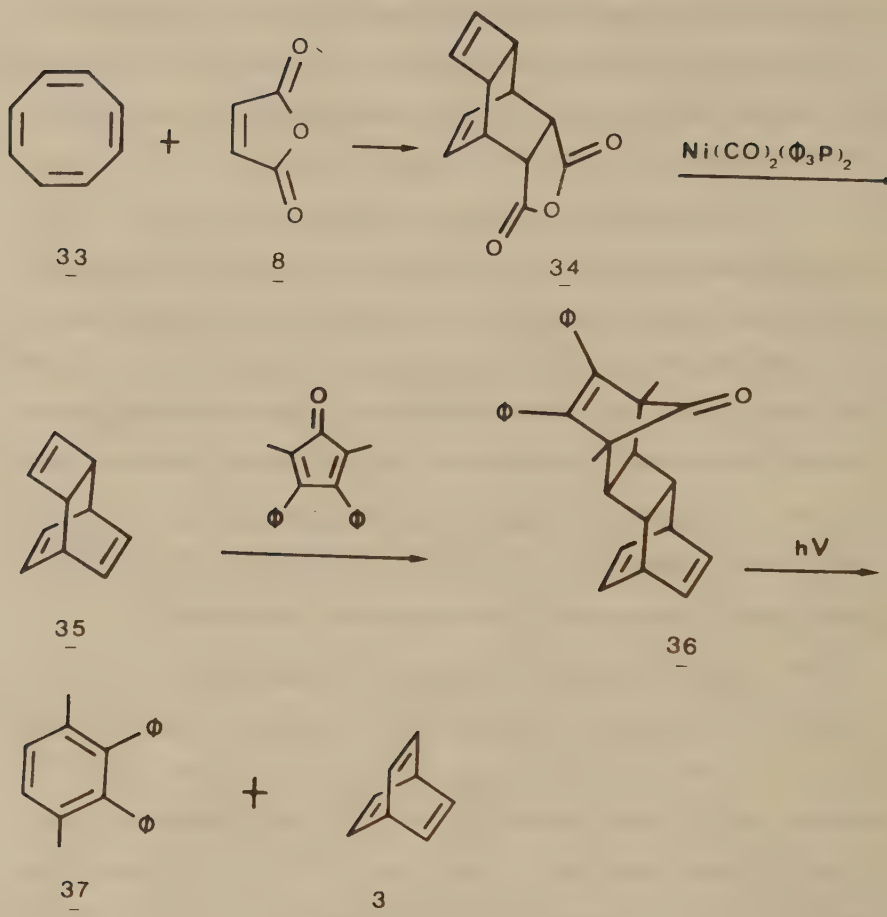


Schéma 6 : Synthèse du barrélène à partir du cyclooctatétraène.

1.2. Synthèse de l'homobarrélène, du benzobarrélène et du cyclooctadiène-1,4.

L'homobarrélène [19], le benzobarrélène [20] et le cyclooctadiène-1,4 [21] ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature.

2. ADDITION DU DIFLUOROCARBÈNE SUR LE BARRELENE ET SUR DES MOLECULES APPARENTÉES

2.1. Choix du carbène.

Notre but était d'explorer le comportement des oléfines cycliques homoconjuguées vis-à-vis d'un carbène. Le carbène sélectionné pour cette étude, le difluorocarbène, offre à priori des avantages non négligeables. En effet, on sait que la liaison C-F est l'une des plus fortes en chimie organique [23,24]. Lors des réactions de cyclopropanation avec des molécules bicycliques tendues, le difluorocarbène donne de ce fait des produits stables à la température de la réaction [1,2]. On obtient ainsi une information directe sur le produit d'addition primaire, alors que les autres halocarbènes, dans les mêmes conditions donnent souvent des produits réarrangés [1,3].

Un autre avantage offert par la liaison C-F est la stabilisation plus importante de la molécule de difluorocarbène en comparaison avec d'autres halocarbènes. La disposition et l'énergie des orbitales atomiques du fluor sont, en effet, particulièrement favorables à une délocalisation des électrons sur les trois atomes constituant la molécule. Ce fait confère au difluorocarbène une électrophilie moindre, et par conséquent une nucléophilie prononcée [25,26]. C'est d'ailleurs grâce à cette dernière propriété que la première addition homo-1,4 a été observée [2].

Un dernier avantage, mais non le moindre, est le fait que le fluor (^{19}F) peut être observé par la résonance magnétique nucléaire. Ainsi, on a accès à une information supplémentaire,

comparativement aux cas des autres halocarbènes.

2.2. Addition du difluorocarbène au barrélène.

Nous avons fait réagir le barrélène avec du bromure de difluorobromométhyltriphénylphosphonium (réactif de Burton [27]) en présence de fluorure de potassium à température ambiante. L'analyse du mélange brut par chromatographie en phase vapeur (CPV) indique la formation de trois produits d'addition : 38, 39 et 40 (schéma 7).

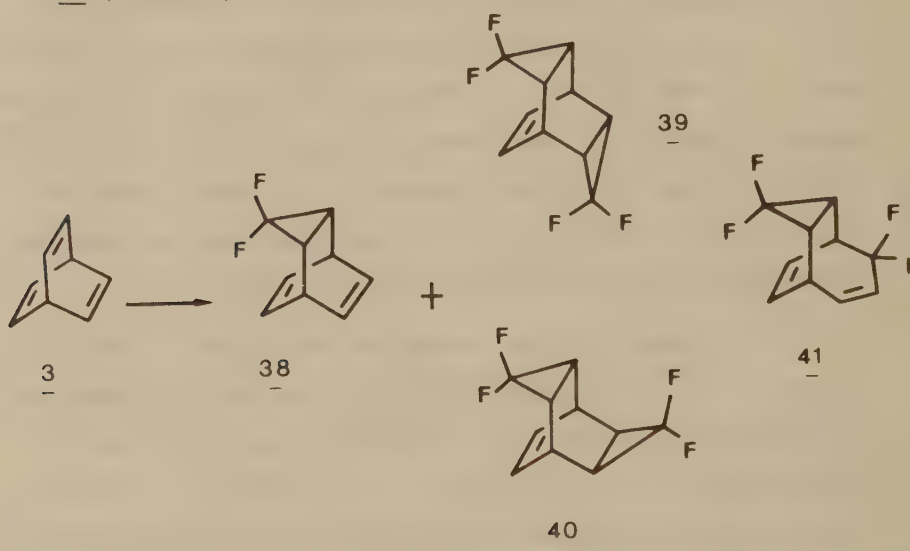


Schéma 7 : Addition du difluorocarbène au barrélène.

Après distillation du mélange brut à basse température et sous pression réduite, chacun de ces produits est isolé par CPV préparative avec les rendements indiqués dans le tableau 1.

Nous avons attribué les structures indiquées sur la base des données spectrales discutées au chapitre 4. Toutefois, il ne nous a pas été possible de caractériser deux corps, qui se

forment à l'état de traces (rendement total 1 %) au cours de cette réaction.

	<u>Temps et</u> <u>T°</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>3 ou 38</u>
<u>3</u> + 10 éq. ^a	48 h, 25°	63,2 %	14,9 %	22,0 %	0,0 %	0 %
<u>3</u> + 1 éq. ^b	48 h, 80°	93,9 %	1,8 %	3,1 %	1,2 %	21 %
<u>3</u> + 2 éq. ^b	72 h, 80°	63,9 %	13,3 %	21,2 %	1,8 %	0 %
<u>3</u> + 3 éq. ^b	96 h, 80°	62,5 %	13,7 %	22,0 %	1,9 %	0 %
<u>38</u> + 2 éq. ^b	48 h, 80°	—	36,0 %	62,5 %	1,5 %	0,5 %

Tableau 1 : rendement relatif des produits d'addition du barrélène avec difluorocarbène (mole %).

a : réactif du Burton, ajouté en portions de 5 équivalents avec un intervalle de 24 heures.

b : réactif de Seyferth, ajouté en portions de un équivalent avec un intervalle de 24 heures.

Les mêmes produits sont obtenus si l'on utilise une autre source de difluorocarbène, à savoir le phényltrifluorométhylmercure (réactif de Seyferth) [28]. La température de travail avec ce réactif est plus élevée (80°C) et les rendements trouvés sont meilleurs. D'autre part, un nouveau produit mineur (41) apparaît (voir schéma 7 et tableau 1).

2.3. Addition du difluorocarbène sur le 3,3 difluorohomobarrélène.

Le produit principal (38) des réactions décrites précédemment a été traité avec deux équivalents de réactif de Seyferth. Les produits de réaction obtenus sont les mêmes que ceux résultant d'une double addition sur le barrélène et ils se forment

dans des proportions à peu près identiques (schéma 7).

2.4. Addition du difluorocarbène sur l'homobarrélène (4).

La réaction de l'homobarrélène (4) avec un grand excès (10 équivalents) de réactif de Seyferth, dans les mêmes conditions que ci-dessus, donne quatre produits (42-45 ; schéma 8), dans le rapport indiqué.

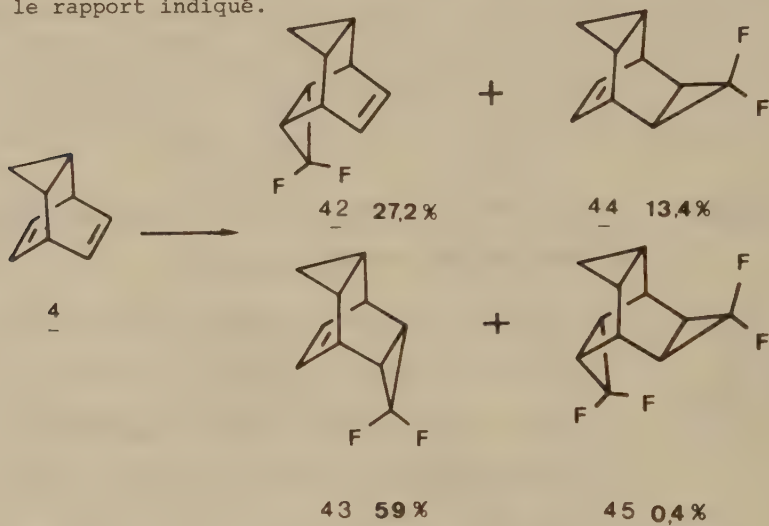


Schéma 8 : Addition du difluorocarbène à l'homobarrélène.

Aucun autre produit n'est détecté par chromatographie en phase gazeuse. Les données spectrales (voir chapitre 4) permettent d'attribuer sans ambiguïté les structures 42-44 aux mono-adduits et la structure 45 à l'unique produit de double addition détecté.

2.5. Addition du difluorocarbène au benzobarrélène (5).

Cette molécule est la moins réactive des oléfines étudiées jusqu'ici. En effet, contrairement aux autres substrats, elle ne réagit pas avec le réactif de Burton à température ambiante.

te, et donne un rendement moins bon (60 % contre 70-80 % dans les autres cas) avec le réactif de Seyferth à 80°C. Les deux produits obtenus (46 et 47) résultent de la monoaddition-1,2 du difluorocarbène sur les deux faces différentes du benzobarrélène (5) (schéma 9).

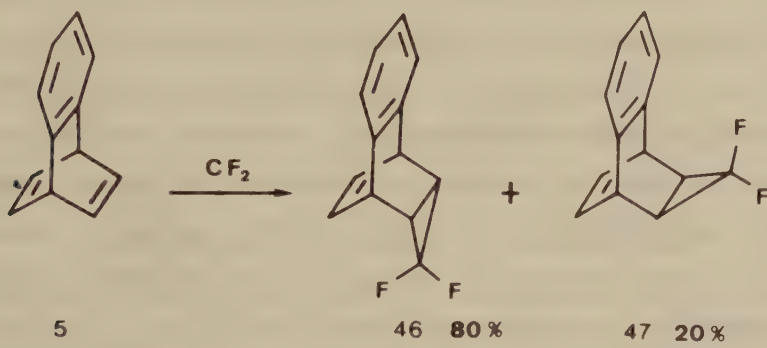


Schéma 9 : Addition du difluorocarbène au benzobarrélène.

Le traitement ultérieur du mélange des produits 46 et 47 par trois équivalents de réactif de Seyferth fournit les diadduits 48 et 49 avec un faible rendement (5-8 % ; schéma 10). Le rapport de ceux-ci est de 92 à 8. Pour la détermination des structures, voir le chapitre 4.

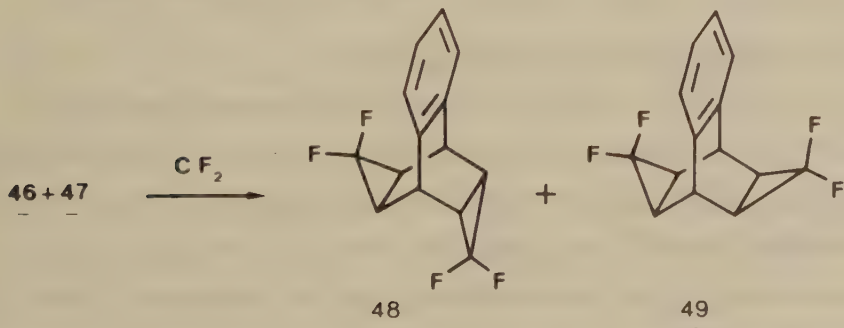


Schéma 10 : Addition du difluorocarbène au 46 et au 47.

2.6. Addition du difluorocarbène au cyclooctadiène-1,4 (6).

En faisant réagir le cyclooctadiène-1,4 avec deux équivalents du réactif de Seyferth dans le benzène à 80°, nous avons obtenu seulement trois produits (50, 51 et 52, voir schéma 11). Le premier (50) résulte de la monoaddition du difluorocarbène sur l'une des doubles liaisons du 6 (rendement relatif 8,5 %). Les deux autres (51 et 52) proviennent de la double addition du difluorocarbène au 6. Les rendements relatifs sont respectivement de 36 et 55,5 %. Contrairement aux doubles adduits des cas précédents, ces derniers ont tous les deux un système de spins [AA'BB'] en RMN-¹⁹F. Une distinction non ambiguë n'est pas possible et l'attribution des structures 51 et 52 n'est donc qu'une tentative (voir chapitre IV).

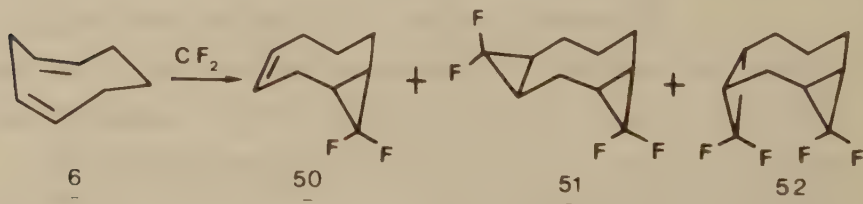


Schéma 11 : Addition du difluorocarbène au cyclooctadiène-1,4.

2.7. Discussion des résultats obtenus.

On peut résumer les résultats obtenus comme suit :

Le barrélène (3) donne principalement le monoadduit 38, provenant de l'addition-1,2 du difluorocarbène sur l'une de ses doubles liaisons. Les produits 39 et 40 sont formés à partir de ce dernier par une seconde addition du difluorocarbène, selon le même type de réaction, sur l'une des autres doubles liaisons présentes. Les efforts faits pour identifier les produits mineurs

ayant été vains, nous ne pouvons tirer de conclusion quant à l'existence d'un produit d'addition homo-1,4. Nous sommes cependant en mesure d'affirmer que, même si elle a lieu, elle est négligeable (inférieure à 1 %) à côté de la réaction de cyclopropanation.

Avec les autres oléfines étudiées (homobarrélène 4, benzobarrélène 5, cyclooctadiène-1,4 6), les résultats sont sans équivoque : il n'y a pas de produit provenant d'une addition homo-1,4, tous les produits observés résultent de l'addition-1,2.

Ces résultats, de même que ceux obtenus dans le cas des autres cyclohexadiènes pontés, sont regroupés dans le tableau 2. Ce qui frappe immédiatement dans ce tableau, c'est le fait que seul le squelette norbornadiénique donne lieu simultanément aux additions 1,2 et homo-1,4. Avec tous les autres squelettes, qui pourtant comportent un système de doubles liaisons homoconjugué analogue, l'addition-1,2 est dominante et l'addition homo-1,4 n'est pas détectée. Pour tenter de comprendre ce qui se passe, voyons d'abord le mécanisme de ces deux types d'addition.

Il a été montré que l'addition-1,2 d'un carbène singulet (σ^2) se fait, pour des raisons de symétrie, selon une trajectoire non linéaire [29]. Le carbène pointe son orbital vide la plus basse (LUMO) vers l'orbitale occupée la plus haute (HOMO) de l'oléfine, ses ligands étant devant (voir figure 1a). Les études théoriques et pratiques confirment qu'à l'état de transition, il y a initialement un transfert d'électrons de l'oléfine vers le carbène [1,25,26,29] et [30]. Ceci veut dire que l'autre interaction possible, qui met en jeu la HOMO du carbène et la LUMO de l'olé-

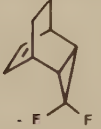
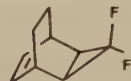
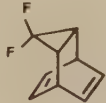
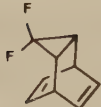
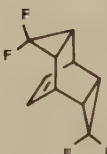
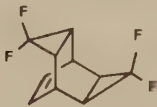
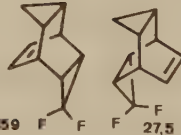
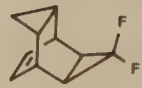
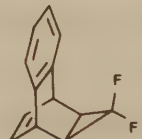
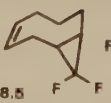
No	OLEFINES	ADDITION -1,2		ADDITION		REF.	
		%	ENDO %	%	HOMO-1,4		
1		-	-	100	-	39	
2		4-11		62-55		34	2
3		95		5		-	40
4		-		-	-	-	-
5		36		62,5		-	-
6		59		27,5		13,5	-
7		80		20		-	-
8		8,5		36		55,5	-

Tableau 2 : Résultats des additions du difluorocarbène aux cyclohexadiènes pontés.

fine, a une contribution négligeable dans la cyclopropanation (figure 1b).

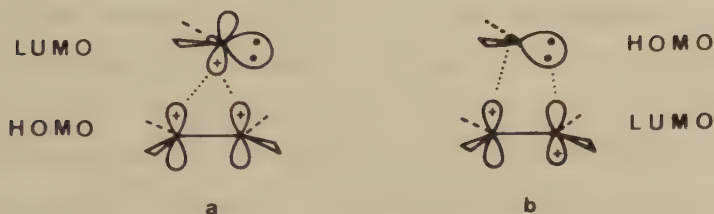


Figure 1 : Interactions de l'addition-1,2 a) électrophile
b) nucléophile du carbène avec la double liaison.

Le mécanisme proposé [2,3a] pour l'addition homo-1,4 fait intervenir les mêmes types d'interaction (voir figure 2a et b). Cependant, cette fois-ci le carbène s'approche du diène li-

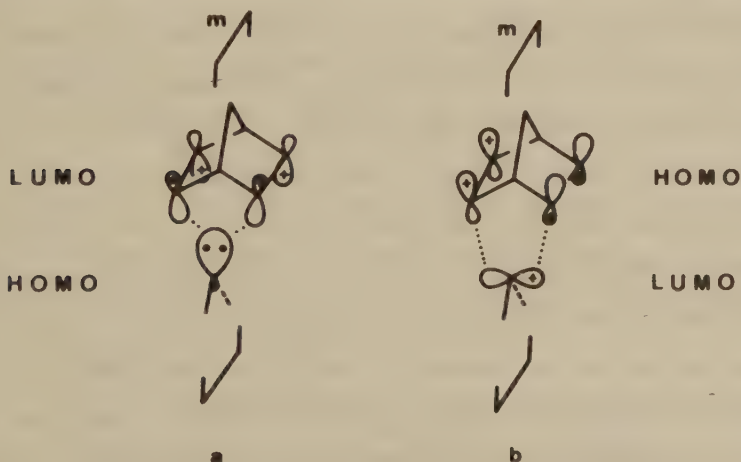


Figure 2 : Interactions a) nucléophile b) électrophile d'un carbène sur le norbornadiène [3a].

néairement, dans un plan (m) qui est l'élément de symétrie de la réaction chélétropique [3a]. En revanche, contrairement à ce qui était le cas pour l'addition-1,2, où le caractère électrophile du carbène a été montré [1,25,26,30], la situation est moins évidente pour l'addition homo-1,4. En effet, s'il semble bien que l'interaction nucléophile (a) est favorisée du point de vue du recouvrement des orbitales, l'interaction électrophile (b) est elle favorisée par une plus faible différence d'énergie des orbitales interagissantes [31] (voir tableau 5 page 26). La conclusion logique qu'on tire de ce fait est que le transfert initial d'électrons vers le carbène doit être moins important pour l'addition homo-1,4 que pour l'addition-1,2 [3a,31]. Cependant, la question sur la prédominance de l'une des interactions reste posée.

Une façon susceptible de trancher la question est de prendre un diène convenable et de faire varier l'électrophilie du carbène utilisé. Ainsi, si nous constatons une augmentation des produits d'addition-homo-1,4 avec l'augmentation de l'électrophilie du carbène, comme c'est le cas pour les additions-1,2, nous pouvons conclure que c'est l'interaction électrophile du carbène qui prédomine. En revanche, si nous observons une diminution des adduits homo-1,4, nous devons en conclure que c'est l'interaction nucléophile du carbène qui prime. Une étude de ce genre a été réalisée avec le norbornadiène que l'on a fait réagir avec une série d'halocarbènes [3a-c]. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 ci-après.

<u>CX₂</u>	<u>% exo-1,2</u>	<u>% endo-1,2</u>	<u>% homo-1,4</u>	<u>exo/endo</u>	<u>références</u>
CF ₂	55-62	11-4	34	1,2-1,4	[2]
CFC1	64	22	14	1,8	[3a]
CCl ₂	80	7	13	4,0	[3b,c]
CBr ₂	67	33	0	2,0	[3b,c]

Tableau 3 : le pourcentage relatif des produits obtenus de la réaction du norbornadiène avec les halocarbènes.

• Nous constatons sur ce tableau que le pourcentage de l'adduit homo-1,4 diminue lorsqu'on passe du difluorocarbène au dibromocarbène (34 à 0 %), c'est-à-dire avec l'augmentation du caractère électrophile du carbène [1,30]. Ces résultats semblent donc indiquer que l'interaction nucléophile (2a) l'emporte sur l'interaction électrophile (2b). Cependant, on pourrait également attribuer cette diminution du pourcentage de produit d'addition homo-1,4 à un effet stérique, puisqu'en passant du difluorocarbène au dibromocarbène la taille augmente [3a]. Nous sommes donc dans un nouveau dilemme. Cependant, en examinant les résultats du tableau 3 de plus près et en tenant compte de quelques résultats récents, nous allons voir qu'il s'agit d'un faux dilemme. En effet, en accord avec les prévisions préliminaires [2,3a,31], c'est bien l'interaction nucléophile du carbène qui est déterminante pour le mode d'addition homo-1,4.

Il est utile de rappeler que dans l'addition d'un carbène sur un diène du type norbornadiénique, nous avons en réalité trois types d'addition en compétition, à savoir les additions exo-1,2, endo-1,2 et homo-1,4. Ce dernier ne peut évidemment se

faire que sur la face endo du diène. Dans le cas du norbornadiène, le pourcentage des adduits exo-1,2 montre que l'addition sur cette face se trouve très avantagée (voir les rapports exo/endo, tableau 3). Comme la discussion qui va suivre le confirmera, cette préférence pour la face exo provient vraisemblablement du fait que celle-ci est électroniquement avantagée [32,33]. En d'autres termes, la face exo du norbornadiène serait plus riche en électrons que la face endo, et l'addition-1,2 électrophile du carbène sur cette face est largement favorisée. Par conséquent, il serait préférable de suivre la compétition entre ces trois types d'addition sur des dérivés du norbornadiène dont la face exo est encombrée.

Nous avons porté sur le tableau 4 les résultats de trois expériences récentes [3a,c] qui répondent à cette exigence

<u>Diène</u>	<u>CX₂</u>	<u>1,2</u> % exo	<u>1,2</u> % endo	<u>1,4</u> % homo	<u>exo/endo</u>	<u>Réf.</u>
	CF ₂	33	6	61	1/2	[3a]
	CCl ₂	25	45	30	1/3	[3c]
	CBr ₂	20	68	12	1/4	[3c]

Tableau 4 : pourcentages relatifs des produits obtenus par l'addition des halocarbènes aux oléfines 53 et 54.

Les résultats donnés dans le tableau 4 permettent de tirer un certain nombre de conclusions qui nous paraissent importantes.

Tout d'abord, on constate que le pourcentage d'adduit exo diminue lorsqu'on passe du difluorocarbène au dibromocarbène. Ainsi, on a de moins en moins d'addition-1,2, de type électrophile, sur cette face, alors que justement le caractère électrophile du carbène augmente. Cette tendance ne peut donc s'expliquer que par un effet purement stérique, puisque cette diminution correspond à l'augmentation de la taille du carbène.

En revanche, sur la face endo du diène, on remarque que le pourcentage d'adduit-1,2 augmente lorsque le caractère électrophile du carbène augmente, ceci malgré l'augmentation de la taille du carbène. Il semble donc que, sur cette face, les facteurs électroniques priment sur les facteurs stériques. Ce point semble confirmé par les résultats obtenus lors de l'addition du fluorochlorocarbène sur le norbornadiène [3a], qui sont rappelés dans le schéma 12 ci-après.

Pour les produits dus à l'addition de ce carbène asymétrique sur la face endo du norbornadiène (57-60), on remarque un rapport E/Z égal à 1 ; cette face ne montre donc pas de sensibilité particulière aux effets stériques.

La prédominance des facteurs électroniques sur la face endo des cyclohexadiènes pontés est mise en évidence également par le fait que les pourcentages d'adduit homo-1,4 diminuent lorsqu'on passe du difluorocarbène au dibromocarbène et donc lorsque le caractère électrophile du carbène augmente. On peut en conclure que l'addition chélotropique homo-1,4 est bien gouvernée par l'interaction nucléophile du carbène, comme nous l'avions envisagé à la page 21 (voir figure 2).

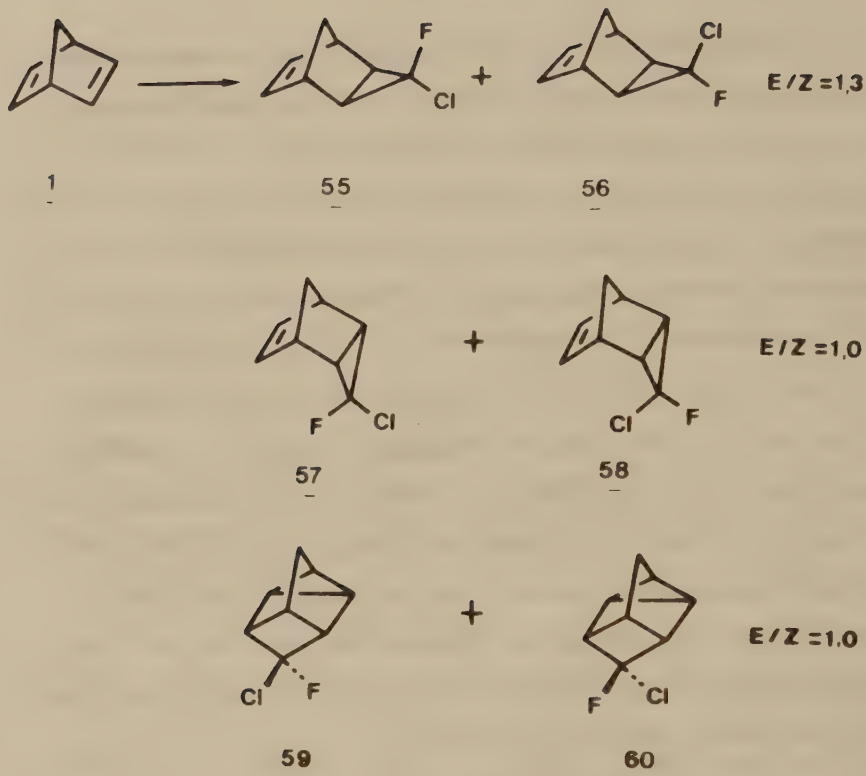


Schéma 12 : addition du fluorochlorocarbène au norbornadiène.

Ainsi donc, on a de bonnes raisons d'admettre que l'interaction importante dans les additions-1,2 est l'interaction HOMO(diène)-LUMO(carbène) alors que c'est l'interaction LUMO(diène)-HOMO(carbène) qui prime dans les additions homo-1,4. Pour savoir quel type d'addition résultera d'un couple carbène-oléfine donné, le problème revient donc à savoir évaluer les interactions des orbitales moléculaires frontières en question.

Une expression quantitative est donnée par la théorie des perturbations (PMO) [34] (équation 1). L'interaction entre les deux orbitales frontières n'est pas seulement contrôlée par

la différence de leur énergie, mais encore par les paramètres a , b et β . a et b sont les coefficients atomiques des centres interagissants et β est l'intégrale de résonance.

$$\Delta E = \frac{a^2 b^2 \beta^2}{E_H - E_L} \quad (\text{équation 1})$$

Il est clair qu'une comparaison entre différentes oléfines, même en tenant le carbène constant, n'est pas possible tant que ces variables sont inconnues.

Une évaluation, même qualitative, fondée uniquement sur les énergies des orbitales frontières, est insuffisante comme le montre la discussion suivante.

Supposons que les variables a , b et β ne jouent pas un rôle déterminant dans l'équation 1. Dès lors, on n'a plus qu'à regarder la valeur absolue du rapport suivant :

$$\frac{\Delta E_{1,2}}{\Delta E_{1,4}} = \frac{E_{\text{HOMO}(\text{diène})} - E_{\text{LUMO}(\text{carbène})}}{E_{\text{LUMO}(\text{diène})} - E_{\text{HOMO}(\text{carbène})}} \quad (\text{équation 2})$$

Plus ce rapport est grand, plus on a de chance d'observer une addition homo-1,4 et vice-versa. Les valeurs calculées pour quelques oléfines sont données dans le tableau ci-dessous.

	<u>oléfine :</u>	<u>dihydro-</u>	
<u>carbène</u>	<u>barrélène</u>	<u>barrélène (61)</u>	<u>norbornadiène (1)</u>
CF ₂	0,757	0,799	0,785
CFC1	0,640	0,683	0,668
CBr ₂	0,552	0,594	0,578

Tableau 6 : rapports calculés à partir du tableau 5 selon l'équation 2 (voir texte).

Nous constatons sur ce tableau que l'hypothèse ci-avant n'est valable que pour le cas du norbornadiène [31], où les additions homo-1,4 des différents carbènes sont observées. Mais dans les autres cas, cela ne joue pas puisqu'aucune addition homo-1,4 n'a été observée. Nous en concluons que dans les cas où aucune addition homo-1,4 n'est observée, l'une des variables inconnues (un des coefficients atomiques ou le β) joue un rôle déterminant.

					CF_2	CFCI	CCl_2
HOMO	[35]	[35]	[36]	[35]	[31]	[31]	[31]
calculé (u.a)*	- 0,262	- 0,276	- 0,320	- 0,246	- 0,342	- 0,351	- 0,363
HOMO	[37]	[37]	[36]	[38]			
mesuré (ev)*	8,69	8,87	8,65	8,23	—	—	—
LUMO	[35]	[35]		[35]	[31]	[31]	[31]
calculé (u.a)*	0,296	0,303	—	0,297	0,239	0,170	0,119

Tableau 5 : L'énergie des orbitales*frontières de quelques oléfin-
nes et halocarbènes.

*1 u.a = 27,21 eV = 627,1 Kcal/mole.

* On peut vérifier que la symétrie des orbitales
frontières des oléfines considérées correspondent
à celle des orbitales correspondantes du norbornadiène.

3. TRANSPOSITIONS THERMIQUES DES DERIVES FLUORES DU SYSTEME

TETRACYCLO [3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}] DECENIQUE

3.1. Introduction.

Outre les transpositions photochimiques [41] ou catalysées par les métaux de transitions [42], les systèmes tri et tétracycliques possédant un cyclopropane et une double liaison donnent lieu à des réarrangements thermiques qui suscitent actuellement un intérêt particulier [43-70]. Les réarrangements observés, qui sont différents suivant que le cyclopropane est substitué ou non, de même que suivant la nature et la position des substituants en question, sont essentiellement de quatre types. Ces réarrangements sont exposés ci-dessous à l'aide d'exemples connus.

Ainsi notamment l'hydrocarbure endocyclopropanique 62, chauffé à 290°C, se transpose quantitativement en produit tétracyclique 64, tandis que l'isomère exo 63 donne naissance, dans les mêmes conditions, à deux produits 64 et 65 (schéma 13 [43-45]).

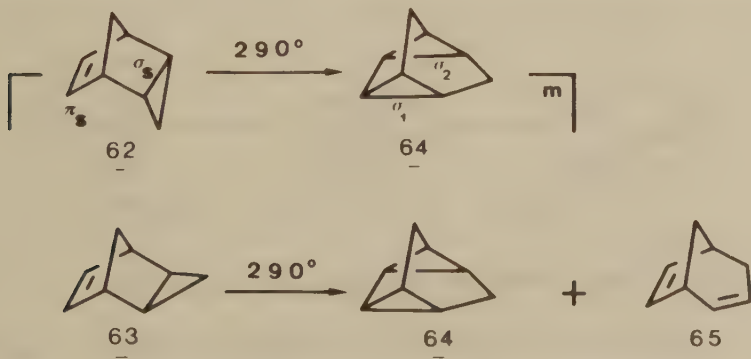


Schéma 13 : transpositions thermiques des composés 62 et 63.

Dans les deux cas, la formation du produit tétracyclique 64 correspond formellement à une réaction de cycloaddition interne de la liaison π et de la liaison centrale des cyclopropanes endo ou exo. Or, les quatre électrons de ces liaisons se trouvent initialement dans des orbitales symétriques (τ_s et σ_s) par rapport à l'élément de symétrie de la réaction (plan m), alors que dans le produit formé 64, ils doivent occuper une orbitale symétrique ($\sigma_I + \sigma_{II}$) et une orbitale antisymétrique ($\sigma_I - \sigma_{II}$). Cela signifie que dans la réaction en question, il n'y a pas conservation de la symétrie des orbitales impliquées. Par conséquent, on a affaire à un processus interdit par les règles de symétrie. On a de ce fait suggéré que la réaction se fait d'une façon non concertée faisant intervenir un intermédiaire diradicalaire formé par ouverture homolytique de la liaison centrale de l'unité cyclopropanique [43-46].

En revanche, le diène 65, observé uniquement dans le cas de l'isomère exo 63, est le produit d'une réaction concertée faisant intervenir six électrons ($\tau^2 + \sigma_{2,3}^2 + \sigma_{4,5}^2$, schéma 14).



Schéma 14 : Réarrangement du type Cope du composé 63.

Comme on le montre dans le schéma ci-dessus, l'isomère exo 63 se transpose en premier lieu en composé vinylcyclopropa-

nique 66, qui, lui, donne le diène 65. La non-observation du produit 66 dans le milieu de thermolyse s'explique par le fait que le réarrangement du type Cope de ce dernier est rapide comparativement au réarrangement intervenant dans la première étape[43].

Les deux mécanismes discutés ci-dessus semblent d'ailleurs confirmés par les résultats d'études effectuées sur des dérivés substitués du système en question[46-53].

Lors de ces études, on a aussi remarqué qu'avec certains dérivés de ce système substitué en position C3, d'autres réactions se produisent. L'une des mieux connues est l'ouverture cyclopropyle-allylique[54-56]. On sait que cette réaction est concertée et se fait par voie disrotatoire[54-57]. Dans le cas d'un cyclopropane avec un seul substituant, qui est un bon groupement sortant, il existe deux modes disrotatoires permis (schéma 15a et b). Il a été montré que l'ouverture du type (b) est préférée [58]. L'explication qualitative donnée est que dans l'ouverture (b) les électrons de la liaison σ passent au-dessus du plan (schéma 15c) de façon à pouvoir assister le départ du nucléofuge en une sorte de substitution nucléophile interne (S_N2i) [59] .

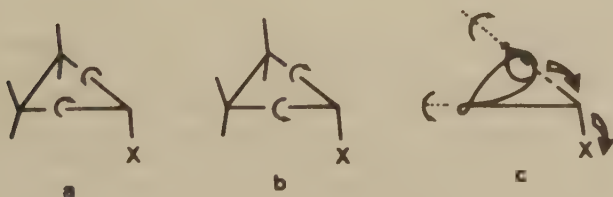


Schéma 15 : ouverture cyclopropyle-allylique.

Pour l'ouverture de la molécule tricyclique 56, on voit aisément qu'il y a en fait un seul mode disrotatoire possible imposé par la géométrie du squelette en question (schéma 16) [3a].

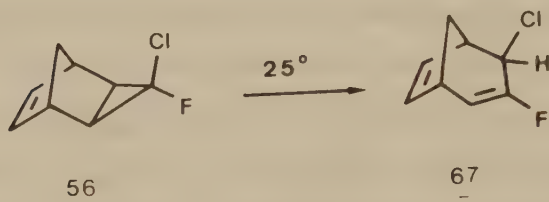


Schéma 16 : transposition cyclopropyle-allylique du composé 56.

Dans ce cas, la facilité du réarrangement cyclopropyle-allylique du composé 56 est donc régie uniquement par la position du bon groupement sortant (Cl^-). Si la condition d'assistance anchimérique (schéma 15) est réalisée, ce qui est le cas pour le composé 56, la transposition en produit allylique 67 se fait aisément (25°C), la migration du nucléofuge (Cl^-) étant sur la même face du cyclopropane. En revanche, si le bon groupement sortant est mal placé, le cyclopropane ne s'ouvre pas dans les mêmes conditions [3a].

Cependant, dans certains cas et à des températures légèrement plus élevées, on a pu observer une réaction d'un autre type [60, 3a], comme par exemple la stéréomutation des isomères 68 et 69 [3a] (schéma 17). Cette réaction, qui en fait consiste en l'isomérisation du composé endo en son homologue exo et vice versa, est suivie d'un réarrangement en composé tétracyclique 70,

analogue à celui obtenu à partir de l'hydrocarbure correspondant.

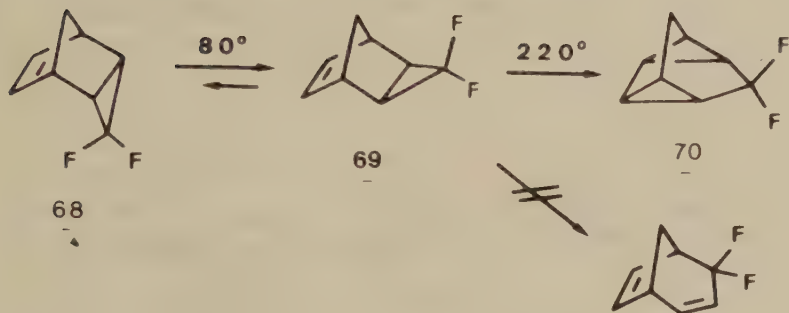


Schéma 17 : transpositions des dérivés difluorés 68 et 69.

Un mécanisme concerté et réversible a été proposé pour la stéréomutation [3a] (voir aussi discussion). Cette suggestion semble être confirmée par les résultats obtenus lors de transposition des dérivés ci-dessous (57 et 55, schéma 18). En effet, on a constaté que l'isomère endo 57, bien qu'il possède un mauvais groupement sortant en position voulue, chauffée à 100°C, se transforme stéréospécifiquement et quantitativement en produit allylique exo-chloré 67.

De même, l'isomère exo 55, à une température un peu plus élevée (200°C), fournit le diène endo-chloré 71. Dès lors, on a logiquement conclu que les molécules 57 et 55 subissent, sous l'effet de la chaleur, une stéréomutation pour donner respectivement leur isomère 56 et 58. Ceux-ci, qui portent un bon groupement sortant dans la position voulue, s'ouvrent alors pour

donner les dérivés allyliques 67 et 71 [3a] .

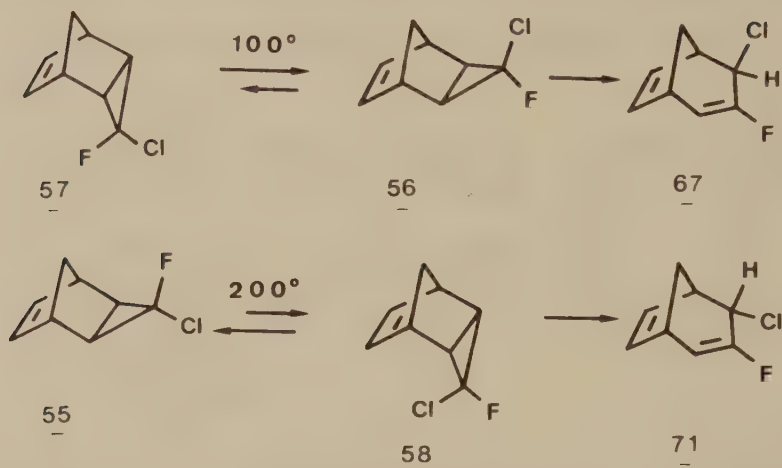


Schéma 18 : transpositions des dérivés 57 et 55 en des diènes 67 et 71 via stéréomutation.

La même stéréomutation est observée à partir des homologues supérieurs de 68 et 69, à savoir les composés 72 et 73, comme on le montre dans le schéma 19 ci-dessous [40] .

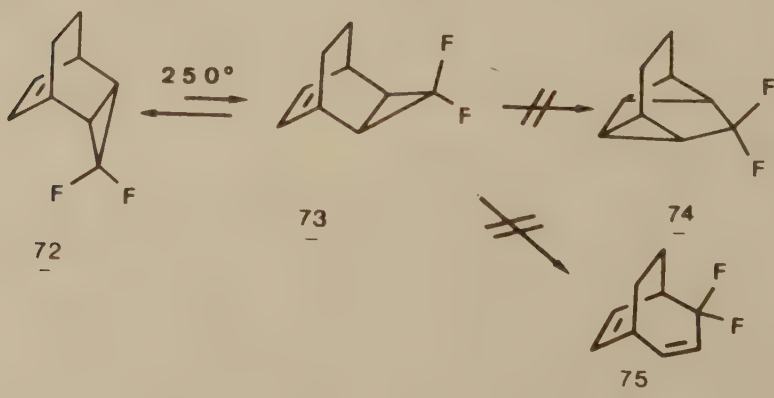


Schéma 19 : stéréomutation des composés 72 et 73.

Dans ce dernier cas, on n'observe ni la molécule tétracyclique 74, ni le diène 75, et l'équilibre est en faveur de l'isomère endo 72 [40].

Ayant synthétisé les composés bisdifluorocyclopropaniques 39 et 40, les homologues supérieurs des molécules 72 et 73, il nous a paru intéressant de tester leur comportement thermique.

3.2. Résultats obtenus.

3.2.1. Thermolyse du composé 39.

La molécule endo-endo*-bisdifluorocyclopropanique 39, en solution dans le benzène deutéré, a été chauffée dans un tube RMN scellé, successivement à 150°C, 200°C et 250°C, pendant 24 heures chaque fois. La comparaison des spectres enregistrés avant et après le chauffage ne montre aucun changement. En revanche, en chauffant la solution à 300°C pendant 24 heures également, on obtient un produit de réarrangement unique, auquel on a attribué la structure 76 (voir chapitre 4).

Comme on le montre dans le schéma 20, aucun autre produit de thermolyse n'est détecté.

*Dans tous les cas, les préfixes endo-exo se réfèrent toujours à la double liaison, par conséquent les règles de IUPAC sont parfois violées.

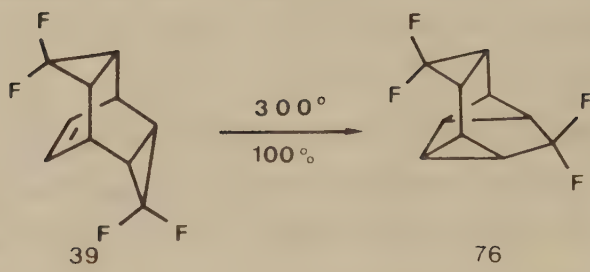


Schéma 20 : transposition thermique du composé 39.

3.2.2. Thermolyse du composé 40.

L'isomère endo-exo-bisdifluorocyclopropanique 40, chauffée à 300°C exactement dans les mêmes conditions que le composé 39, fournit principalement un produit de réarrangement 77, qui diffère du produit pentacyclique 76 par son temps de rétention en chromatographie gazeuse et par le déplacement chimique des fluors et des protons (voir chapitre 4).

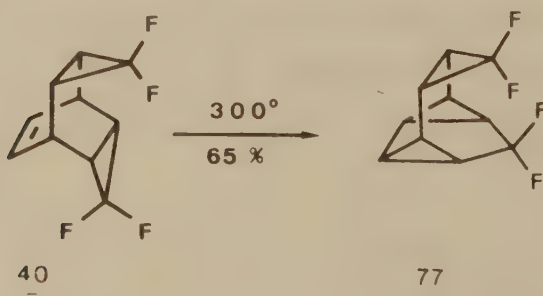


Schéma 21 : transposition thermique du composé 40.

L'analyse des spectres RMN nous a conduits à proposer pour ce produit la structure pentacyclique 77.

Ainsi donc, les composés 39 et 40 donnent lieu sous l'effet de la chaleur à une réaction de cycloaddition interne, $\sigma^2 + \tau^2$, alors que ni la stéréomutation, ni l'ouverture cyclopropyle-allylique et ni le réarrangement du type Cope ne sont observés.

3.4. Discussions.

Dans le cas des composés 39 et 40, l'absence du réarrangement cyclopropyle-allylique n'appelle pas de commentaire particulier, puisque le fluor n'est pas un bon groupement sortant [61].

L'absence d'une réaction concertée à six électrons (voir le cas de l'hydrocarbure 63) menant à un produit ouvert analogue à 65, nous paraît également compréhensible. En effet, le mécanisme d'un tel réarrangement, montré ci-dessous, implique la rupture d'une liaison latérale du cyclopropane. Or, dans notre cas, la présence du fluor a pour effet de renforcer cette liaison, alors que la liaison centrale, qui intervient dans la cycloaddition interne $\sigma^2 + \pi^2$, se trouve affaiblie [62-64].

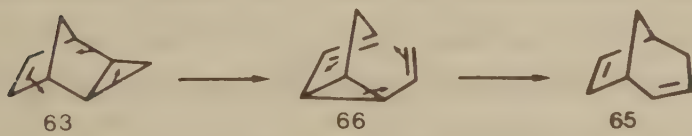


Schéma 14 : Réarrangement du type Cope du composé 63.

Dans l'hydrocarbure 63, le réarrangement concerté en 65

et la cycloaddition intramoléculaire ont une énergie d'activation voisine (respectivement 47 Kcal/mole et 48 Kcal/mole [46] et sont donc concurrentielles. En revanche, dans le cas de l'analogue fluoré de 63, à savoir le composé 69, l'énergie d'activation de la cycloaddition intramoléculaire est relativement faible (39 Kcal/mole [3a]) et cette dernière réaction se trouve probablement largement favorisée par rapport au réarrangement concerté du type Cope.

La seule réaction observée dans le cas de 39 et 40 est donc la cycloaddition interne $\sigma^2 + \pi^2$. Il est utile de signaler que seul le difluorocyclopropane endo, par rapport à la double liaison, donne lieu à cette réaction. En effet, si le cyclopropane exo donnait également lieu à un tel réarrangement, on observerait dans le cas de la molécule 40 la formation simultanée des deux isomères pentacycliques 76 et 77.

Par ailleurs, l'observation d'un isomère unique à partir de chacune des molécules 39 et 40 exclut également toute stéréomutation.

On peut se demander pourquoi dans la molécule 40, le difluorocyclopropane endo participe à la cycloaddition interne alors que l'unité exo reste intacte. Ceci revient en fait à comparer la labilité des liaisons centrales des deux difluorocyclopropanes de la molécule 40.

Les deux orbitales les plus hautes occupées d'un cyclopropane qui nous intéressent sont les orbitales de Walsh symétrique (e_s) et antisymétrique (e_A) (schéma 22) [66].

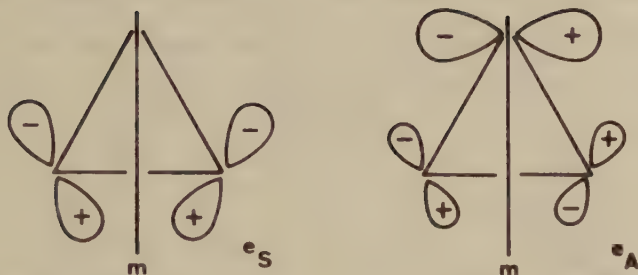


Schéma 22 : Les orbitales occupées les plus hautes du cyclopropane.

Dans le cas du cyclopropane non substitué, ces deux orbitales sont dégénérées puisque la molécule appartient au groupe de symétrie D_{3h} . En revanche, dans le cas des molécules bicycliques comme ici, cette symétrie est levée et on a pu montrer que l'orbitale antisymétrique (e_A) se place énergétiquement en dessous de l'orbitale symétrique (e_S). En d'autres mots, dans le cas des systèmes étudiés, l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) de l'unité cyclopropanique est l'orbitale symétrique e_S ; l'orbitale antisymétrique occupée e_A se comporte alors comme une orbitale interne et ne participera pas à la cycloaddition intramoléculaire. Ceci revient à dire que la discussion de la stabilité des liaisons centrales des unités endo et exo cyclopropaniques de la molécule 40 peut être basée sur la stabilité des orbitales symétriques occupées e_S endo et e_S exo (schéma 23) [65].

Il a été montré que l'interaction de l'orbitale e_S endo, qui se trouve mal située, avec l'orbitale π_S est pratiquement nulle. En revanche, l'orbitale e_S exo interagit efficacement avec cette dernière (π_S) et s'en trouve stabilisée ($\Delta E = - 0,3$ eV, environ 8 Kcal/mole [65]). On peut alors penser que l'ouverture

du cyclopropane exo étant plus difficile, l'énergie d'activation de la réaction $\sigma_s^2 \text{ exo} + \pi_s^2$ sera plus grande que celle correspondant à l'unité endo cyclopropanique ($\sigma_s^2 \text{ endo} + \pi_s^2$).

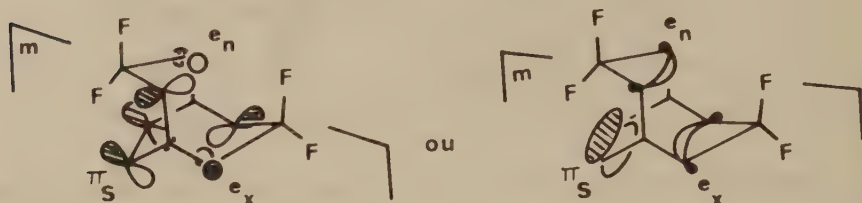
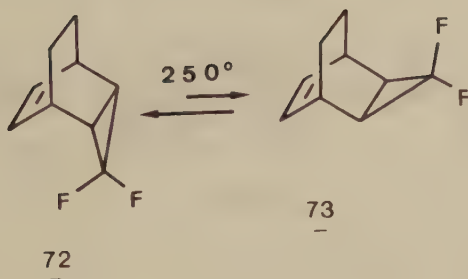


Schéma 23 : Interactions des orbitales Walsh des cyclopropanes endo et exo du composé 40.

On peut encore se demander pourquoi les systèmes étudiés 39 et 40 ne donnent pas lieu à la réaction de stéréomutation. On se rappelle en effet que les homologues inférieurs des molécules 39 et 40, à savoir 72 et 73, ne subissent que la réaction de stéréomutation et non la cycloaddition $\sigma^2 + \pi^2$ [40]. Or, la seule différence existant entre ces molécules et les composés 19 et 20, est la présence d'un difluorocyclopropane endo à la place d'un pont éthylénique. C'est vraisemblablement ce changement qui empêche la stéréomutation, la cycloaddition étant alors la seule réaction observée. La question est donc de savoir comment un deuxième difluorocyclopropane peut influencer la réactivité du premier. Ceci nous amène à voir le mécanisme des deux réactions en question.



3.4.1. Mécanisme des réactions de stéréomutation et de cycloaddition interne $\sigma^2 + \pi^2$.

La réaction de stéréomutation faisant intervenir les deux électrons de la liaison centrale des cyclopropanes, est considérée comme un processus concerté [3a]. La géométrie du système dont fait partie l'unité difluorocyclopropanique exige que l'ouverture soit disrotatoire. Le plan m (voir schéma 24) bissectant la liaison à rompre et passant par le carbone-3 est alors l'élément de symétrie de la réaction. Pour satisfaire aux règles de symétrie [67], il faut que les deux électrons restent tout au long du processus, notamment à l'état de transition 78 où les atomes C1 et C5 sont coplanaires [3a], dans des orbitales symétriques, puisque dans la molécule de départ et d'arrivée ces électrons se trouvent dans des orbitales symétriques (σ_n et σ_x). Cela signifie que l'énergie de l'orbitale symétrique π'_s , obtenue par la combinaison linéaire des orbitales atomiques de C2 et C4, reste en dessous de celle de l'orbitale antisymétrique correspondante (π'_A). Or, on sait que ces orbitales interagissent avec deux unités avoisinantes, à savoir la double liaison et le difluoromé-

thylène, ces interactions tendant à inverser l'ordre des niveaux

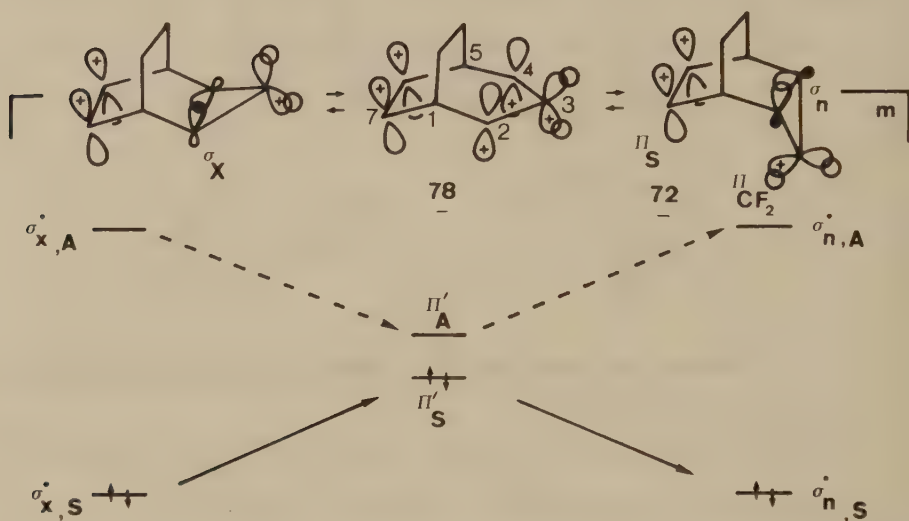


Schéma 24 : Réaction de stéréomutation des isomères 72 et 73.

considérés [44,3a,68]. En effet, comme montré dans la figure 25, l'interaction (i_1) des orbitales symétrique (π'_S) et antisymétrique (π'_A) de l'intermédiaire 78 avec les orbitales correspondantes (π_S et π_A) de la double liaison (C6 - C7) nous amène à la configuration CE_1 . L'interaction (i_2) faible de l'orbitale symétrique π'_S , déjà déstabilisée par l'interaction i_1 , avec l'orbitale correspondante (π_{CF_2}) du difluorométhylène, nous fournit la configuration ce_2 , qui représente l'ordre des orbitales perturbées de l'intermédiaire 78.

Dans une telle configuration, les deux électrons de la liaison rompue (C2 - C4) restent évidemment dans l'orbitale symétrique π'_S , puisque celle-ci a une énergie plus petite que l'or

Il semblerait qu'une telle situation est due au fait que l'interaction hyperconjugative i_2 de l'orbitale méthylénique (π_{CH_2}), qui a un niveau énergétique plus haut que l'orbitale correspondante du difluorométhylène, avec l'orbitale π'_S est relativement forte. L'orbitale perturbée π'_S passant alors au-dessus de π'_A , la stéréomutation est évidemment interdite. Et en effet, lors de la thermolyse du composé endo 62, on obtient bien le produit de cycloaddition interne 64 alors que l'isomère exo 63 qui serait dû à la stéréomutation n'est pas observé (voir page 27 [43, 44]).

Nous constatons donc que l'observation de l'une ou l'autre des réactions considérées dépend essentiellement de l'ordre de stabilité des orbitales π'_S et π'_A de l'intermédiaire 23. Si c'est π'_A qui est occupée, la réaction observée est la cycloaddition interne $\sigma^2 + \pi^{2*}$. En revanche, si c'est π'_S qui contient les électrons on observe la stéréomutation. Or, avec les molécules bisdifluorocyclopropaniques 39 et 40, on n'a observé que la cycloaddition $\sigma^2 + \pi^2$. On est donc amené à penser que dans ces cas l'inversion des niveaux π'_S et π'_A a eu lieu, l'orbitale occupée de l'intermédiaire planaire correspondante étant alors l'orbitale antisymétrique π'_A . Cependant, nous avons vu plus haut que l'interaction i_2 de l'orbitale π_{CF_2} du difluorométhylène n'avait pas une amplitude suffisante pour inverser l'ordre naturel des orbitales π'_S et π'_A . On peut alors penser qu'une interaction supplémentaire (i_3) de π'_S ou de π'_A intervient. On pourrait proposer par exemple que l'orbitale π'_S interagisse avec l'orbitale de Walsh (e_s) occupée du deuxième difluorocyclopropane possédant une symétrie et une orientation convenable (schéma 26). On sait d'ailleurs qu'une telle interaction

*Pour être plus précis, on pourrait appeler cette réaction $\pi_A'^2 + \pi_S'^2$.

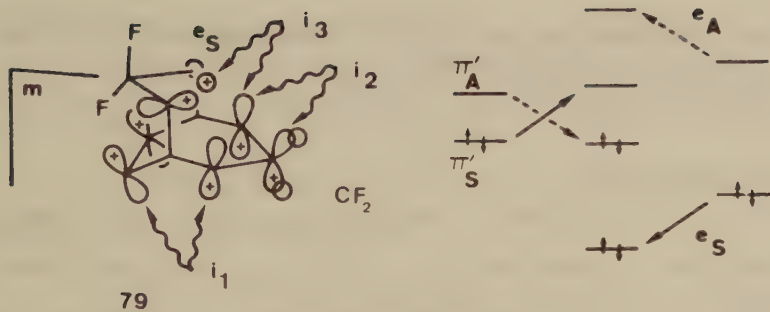


Schéma 26 : Interactions des orbitales semi-localisées de 79.

existe et qu'elle a une amplitude comparable à celle de l'interaction à travers l'espace de la liaison π [41,65].

Il est évident que le raisonnement proposé ci-dessus n'est qu'une suggestion rendant compte des faits observés. Cependant, en l'absence de données quantitatives précises, il ne nous permet pas d'exclure d'autres mécanismes, notamment un mécanisme radicalaire par étape [3a,44,51].

4. DETERMINATION DES STRUCTURES ET PROPRIETES SPECTRALES DES PRODUITS D'ADDITION DU DIFLUOROCARBENE AUX OLEFINES CHOISIES

4.1. Introduction.

Les composés intervenant dans ce travail présentent souvent des analogies sur le plan structural. En effet, nous avons affaire soit à des séries homologues, soit à des composés épimères, soit encore à des molécules ayant entre elles d'autres relations stériques. De ce fait, pour la détermination de la structure de ces composés, ce sont les mêmes arguments qui se répètent tout au long de notre travail.

Pour attribuer une structure à nos composés, nous avons eu recours essentiellement à deux méthodes spectroscopiques, à savoir la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse (SM). Nous allons donc introduire d'abord, pour chacune de ces techniques, les principes importants sur lesquels notre argumentation sera basée.

Nous donnerons également en fin de chapitre les spectres RMN de tous les composés nouveaux. Ces spectres seront suivis par les tableaux numériques relatifs aux deux méthodes (RMN et SM).

4.2. Principes généraux de RMN.

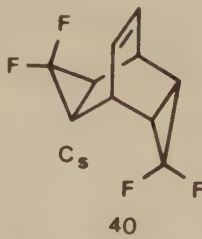
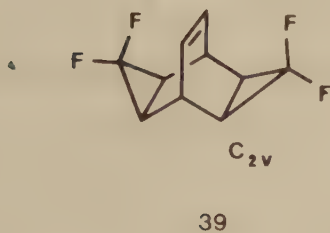
4.2.1. Symétrie moléculaire et spectres RMN.

Dans le présent travail, nous rencontrons à plusieurs reprises le problème de distinguer entre deux épimères appartenant à des groupes de symétrie différents. Cette différence se reflète très souvent dans le système de spin nucléaire. La reconnaissance

du système de spin, le plus fréquemment celui du fluor-19, peut être un argument suffisant pour attribuer une structure au composé étudié.

La distinction entre les isomères 39 et 40 constitue une illustration de ce principe.

Le composé 39 appartient au groupe ponctuel C_{2v} .

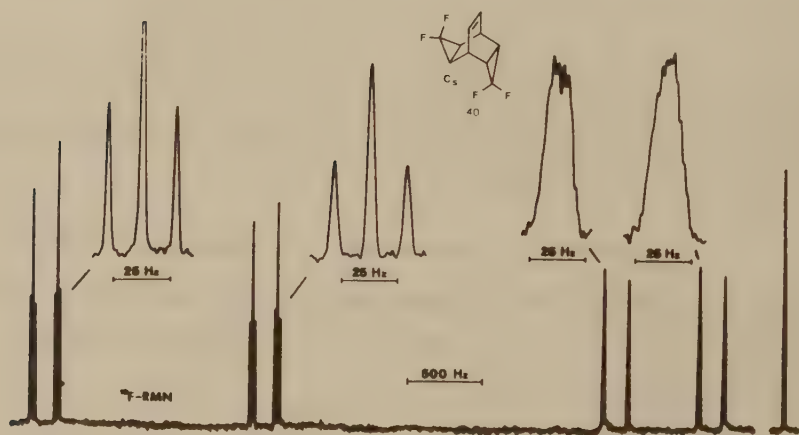
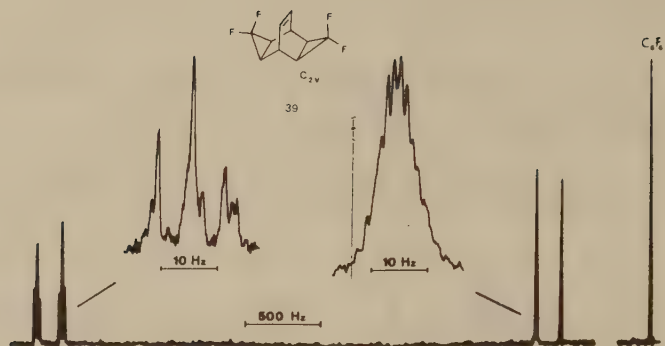


Il possède deux paires d'atomes de fluor chimiquement, mais non magnétiquement équivalents. Nous nous attendons donc à un spectre ^{19}F -(1H)-RMN du type [AA'MM'].

En revanche, le composé 40, qui appartient au groupe ponctuel C_s , possède quatre atomes de fluor chimiquement et magnétiquement différents[71]. Le spectre ^{19}F -(1H)-RMN attendu sera donc du type [AGMZ].

L'inspection des spectres ^{19}F -RMN ci-après confirme notre attente. Nous faisons ici abstraction de la structure fine des résonances due aux faibles interactions ^{19}F -H (vide infra).

Les molécules 48 et 49, les bisadduits du benzobarré-lène, (voir page 68) constituent un autre exemple montrant la relation symétrie-spectre RMN.



Les spectres ^{19}F - RMN des composés 39 et 40 à 94,1 MHz.
Le solvant est $CDCl_3$, les résonances sont vers les champs bas par rapport à celle du C_6F_6 .

Il est utile de signaler que le cas des molécules 51 et 52, les diadduits du cyclooctadiène-1,4, (voir pages 70), constitue une exception. Le spectre ^{19}F -RMN du composé qui appartient pourtant au groupe ponctuel C_s , se présente accidentellement comme un système de spin [AA'MM'].

4.2.2. Couplages caractéristiques dans les gem-difluorocyclopropanes.

Les gem-difluorocyclopropanes montrent trois couplages caractéristiques [72-74] (schéma 27). L'interaction $^2\text{J}_{\text{FF}}$ de 160 ± 10 Hz est un excellent symptôme de la présence d'un groupement gem-difluorocyclopropanique [72-76]. En effet, on sait qu'en l'absence d'autres effets, la valeur de ce couplage augmente considérablement quand la taille du cycle augmente. Ainsi, par exemple, avec les cycles à 4, 5 et 6 chaînons on observe des valeurs autour de 185 Hz, 220 Hz et 280 Hz respectivement [77].

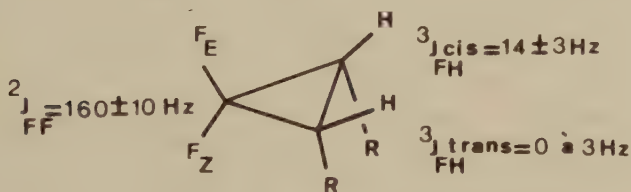


Schéma 27 : Les constantes de couplage caractéristiques du gem-difluorocyclopropane.

Les interactions $^3\text{J}_{\text{HF}}^{\text{cis}}$ (14 ± 3 Hz) et $^3\text{J}_{\text{HF}}^{\text{trans}}$ (0 à 3 Hz) permettent en outre l'attribution individuelle des résonances ^{19}F [74].

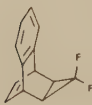
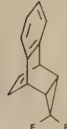
	F_E	F_Z	$^2J_{FF}$	$^3J_{FH}^{cis}$	$^3J_{FH}^{trans}$
	63,11	16,94	155	15,5	2
3d					
	48,00	23,08	159	17	2,5
42					
	55,94	20,47	158	16	2
43					
	62,42	20,95	160	16	1,5- 2
44					
	60,87	13,62	159	15	0,8
47					
	60,40	19,52	158	16	1
46					
	37,89	10,31	155	13,5	1
50					

Tableau 6 : Les valeurs caractéristiques en RMN de quelques difluorocyclopropanes substitués. Les déplacements chimiques sont à gauche du signal de C_6F_6 (réf.). Les constantes de couplages sont en Hz.

Une propriété supplémentaire, mais de moindre importance est le fait que l'atome F_Z (trans par rapport aux deux protons) résonne invariablement à des champs plus élevés que son partenaire F_E . Cette observation est probablement due à un effet de blindage par les électrons du squelette bicyclique sur l'atome F_Z , qui se trouve orienté vers l'intérieur des molécules étudiées.

Quelques exemples sélectionnés, pris dans ce travail illustrent la situation (tableau 6, voir ci-contre).

4.2.3. Effet d'anisotropie

4.2.3.1. Anisotropie de l'unité cyclopropanique

Il est bien établi que l'unité cyclopropanique , substituée ou non substituée, exerce un effet d'anisotropie prononcé en RMN [78-79]. La variation du déplacement chimique due à cet effet dépend de la position du noyau considéré (r et θ , schéma 28). Elle est proportionnelle au $\cos^2\theta$ et est inversement proportionnelle au r^3 [94]. Ainsi un noyau

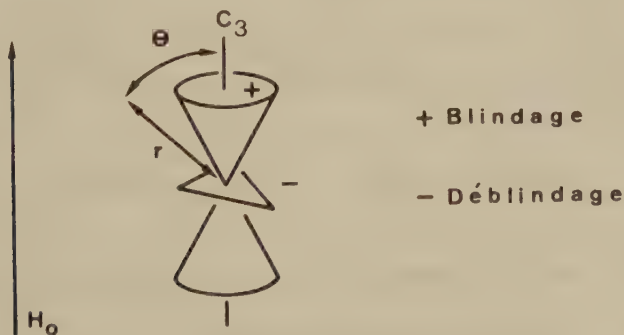


Schéma 28 : Anisotropie du cyclopropane.

placé dans le cône axial (C_3) résonne à des champs plus élevés qu'un noyau situé à l'extérieur de ce cône. Avec les structures étudiées, l'effet d'un cyclopropane endo est d'environ $-0,7 \pm 0,1$ ppm et celui d'un difluorocyclopropane est de

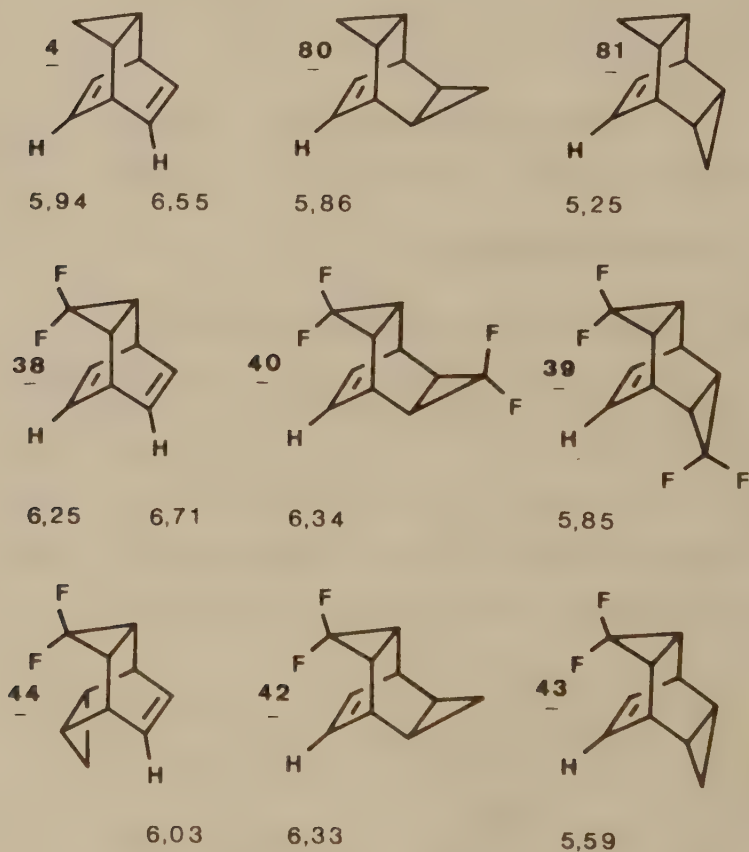
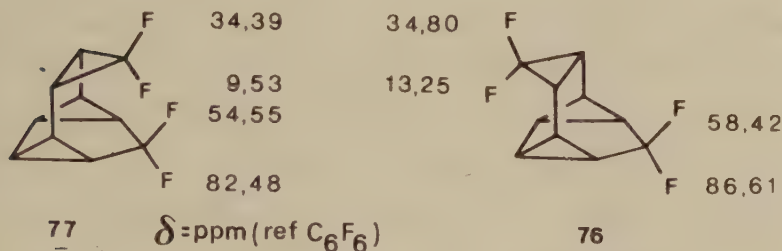


Tableau 7 : Effet d'anisotropie des cyclopropanes sur les protons oléfiniques indiqués.

$-0,4 \pm 0,1$ ppm. L'influence des cyclopropanes exo n'est pas importante et est de signe aléatoire entre $-0,1$ ppm et $+0,1$ ppm (cas des molécules 40 et 80, tableau 7). En outre, si plusieurs unités cyclopropaniques sont présentes dans la molécule, cet effet d'anisotropie est additif (cas des composés 39, 42-44) [49] .

L'application de ces principes nous a été particulièrement utile pour l'attribution des structures 76 et 77 (voir les formules ci-dessous).



4.2.3.2. Anisotropie de la double liaison

Cet effet, analogue à celui du cyclopropane, permet de distinguer les résonances de deux noyaux ou deux groupes de noyaux disposés différemment par rapport à une double liaison [80-82]. En effet, on sait qu'un noyau situé dans le plan de la double liaison résonne à des champs faibles (déblindage, voir schéma 29), alors que la résonance d'un noyau placé dans le cône de la double liaison est déplacée vers les champs élevés (blindage). La valeur de ces effets dépend, comme dans le cas précédent, de la position relative de l'atome considéré par rapport au centre du groupe perturbant [81,82] .

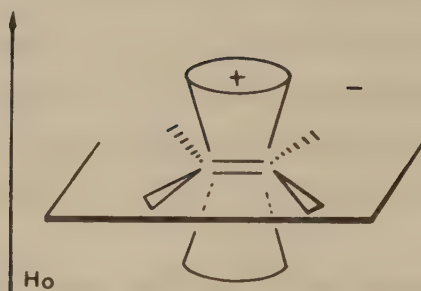
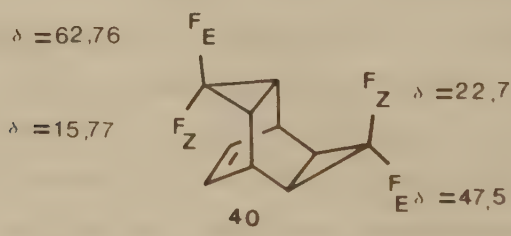


Schéma 29 : Anisotropie de la double liaison.

L'attribution des résonances ^{19}F de la molécule 40, montrée ci-dessous, constitue un exemple d'application typique de ces arguments. Le F_Z se trouvant au-dessus de la double liaison, et donc dans la zone de blindage, résonne à un champ plus élevé que les autres fluors. Cette observation vient donc appuyer les configurations présumées des cyclopropanes de la molécule étudiée (40).



4.2.4. Couplages à travers l'espace

Le terme de couplage à travers l'espace est utilisé dans le cas où deux noyaux interagissent du fait de leur arrange-

ment spacial, alors que leur interaction à travers les liaisons est négligeable [83]. Cela signifie que les deux noyaux sont distants d'au moins quatre liaisons et qu'aucun motif de configuration nécessaire pour un couplage à travers les liaisons (zigzags de 4, 5, et 6 liaisons [86-89]), est absente sur la trajectoire reliant les deux atomes considérés. Les noyaux interagissent du fait de leur proximité dans l'espace [85, 93].

Ces interactions deviennent considérablement importantes si l'un des noyaux est un atome de fluor [84,85]. Dans le présent travail, le couplage à travers l'espace $^5J_{FH}$ a été particulièrement utile [40] . Ainsi, c'est grâce à un couplage de ce type que l'on a pu distinguer les molécules 39 et 41 de leur isomère respectif 39' et 41'.

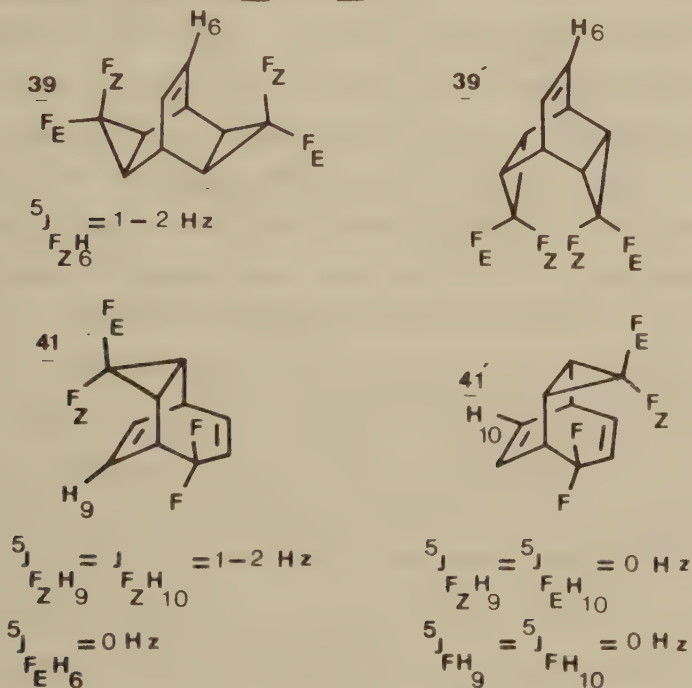
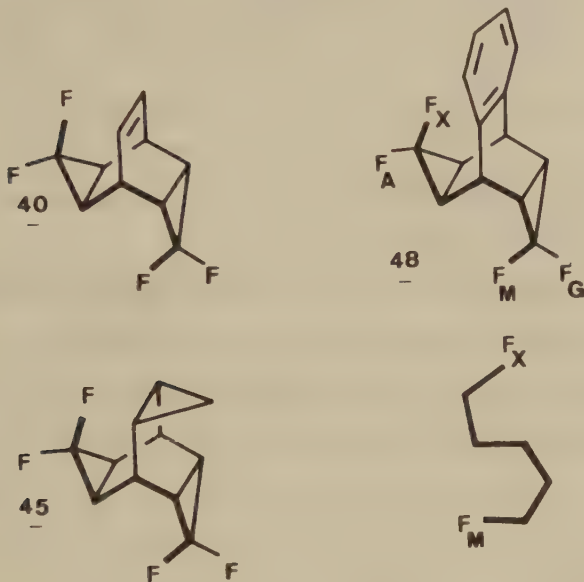


Schéma 30 : Couplages à travers l'espace observés dans les molécules 39 et 41.

L'observation d'un couplage de 1 à 2 Hz entre le fluor F_Z du cyclopropane endo et les protons oléfiniques indiqués sur le schéma nous a amenés à choisir les structures 39 et 41, plutôt que 39' et 41', dans lesquels les cyclopropanes ont la conformation exo et le couplage en question n'est pas observable [3a,40] .

Dans le cas des molécules bis-difluorocyclopropanique 40, 45, et 48 (schéma 31), qui appartiennent au groupe de symétrie C_s , nous avons à notre surprise observé une interaction importante entre les fluors F_M et F_X (respectivement 6 Hz, 5,3 Hz et 6,8 Hz avec une erreur de $\pm 0,7$ Hz). L'attribution de ces couplages ne montre aucune difficulté. En effet, nous avons vu que la reconnaissance des résonances des fluors F_M , F_X ou F_A , F_G est immédiate d'après leur constante de couplage avec les protons cyclopropaniques (paragraphe 4.2.2). Dans le spectre ^{19}F -RMN, les premiers (F_M, F_X) apparaissent comme des doublets et seul le couplage $J_{FF} = 160 \pm 10$ Hz est observable. En revanche, les fluors F_A et F_G apparaissent comme des doublets de triplet ($J_{FH}^{cis} = 14 \pm 3$ Hz). Cependant, dans le spectre avec irradiation totale des protons les signaux des fluors cis (F_A, F_G) deviennent des simples doublets, tandis que ceux des fluors trans (F_M, F_X) apparaissent alors comme des doublets de doublet ($J_{FF} = 160 \pm 10$ Hz et $J_{FF} = 6 \pm 2$ Hz, voir page 66,68) Dès lors, l'existence d'une interaction $^6J_{FF}$ entre les fluors F_M et F_X , ainsi que l'absence de cette même interaction entre les fluors F_A et F_G deviennent évidents avec l'expérience d'irradiation ci-dessus. Comme chacune des paires sont séparées par six liaisons et la cons-

tante de couplage en question est observée dans une seule de ces paires(F_M et F_X), nous en concluons que le couplage est du type configurationnel ou si l'on veut " à travers l'espace ".



$$J_{F_X F_M} = 6 \pm 2 \text{ Hz}$$

Schéma 31 : Couplages à travers l'espace ${}^6J_{FF}$ des composés 40, 45 et 48 à motif "menderes" (méandre).

Pour l'observation de ce couplage, la présence d'un motif rigide sinueux " menderes " (fleuve sinueux de l'Asie Mineure) semble nécessaire. En effet, les fluors correspondants des molécules 51 et 52 (voir page 70) ne montrent pas un couplage de ce type.

4.3. Spectrométrie de masse

L'une des fragmentations les plus fréquentes en spectrométrie de masse est la réaction rétro-Diels-Alder [90]
L'observation d'un fragment de masse m/e paire à partir d'une molécule de masse paire indique très souvent qu'une telle fragmentation s'est produite. On sait aussi que l'abondance du fragment chargé provenant de cette cycloréversion est généralement l'une des plus importante [91] .

Ainsi par exemple, on peut penser que la molécule 38 ($M^+ = 154$), dont le pic de base est pair ($m/e = 78$), subit cette réaction rétro-ène pour donner du benzène ($M = 78$) et du gem-difluorocyclopropène ($M = 76$, schéma 32).

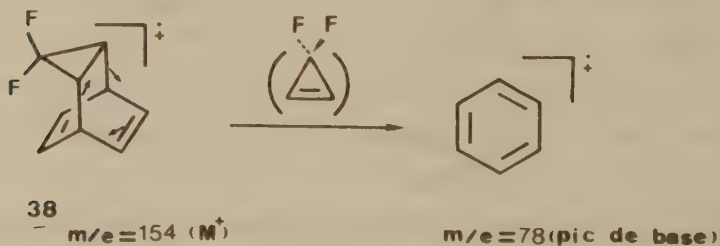


Schéma 32 : Fragmentations en SM du mono-adduit 38.

De même le composé 41 ($M^+ = 204$, pic de base $m/e = 128$) donne naissance probablement par la même voie au difluorocycloheptatriène ($M = 128$) et au difluorocyclopropène, tous deux inconnus à ce jours (schéma 33).



Schéma 33 : Fragmentations en SM du composés 41.

En revanche, avec les composés bis-cyclopropaniques (39, 40 et 42-44), on observe des pics de base provenant invariablement de la perte d'une masse 77. Or, l'analogie de leur structure avec celles des cas précédents donne à penser que cette masse peut correspondre à la perte d'un difluorocyclopropène ($M = 76$) et d'un hydrogène ($M = 1$). Autrement dit, pour ces molécules, la réaction rétro-Diels-Alder soit précédée ou suivie par la perte d'un hydrogène. Dans le schéma 34, nous avons fait intervenir en première étape un réarrangement du type cyclopropyle-allylique qu'on peut bien entendu faire intervenir dans une étape ultérieure. La réaction, ne modifiant pas la masse de l'ion considéré, nous permet simplement d'arriver à un ion tropylium stable. Ainsi, l'ion moléculaire M^+ perdra par la réaction rétro-ène un difluorocyclopropène ($M = 76$) pour donner le cycloheptatriène, qui à son tour perdra un hydrogène pour donner lieu à un ion tropylium stable [92].

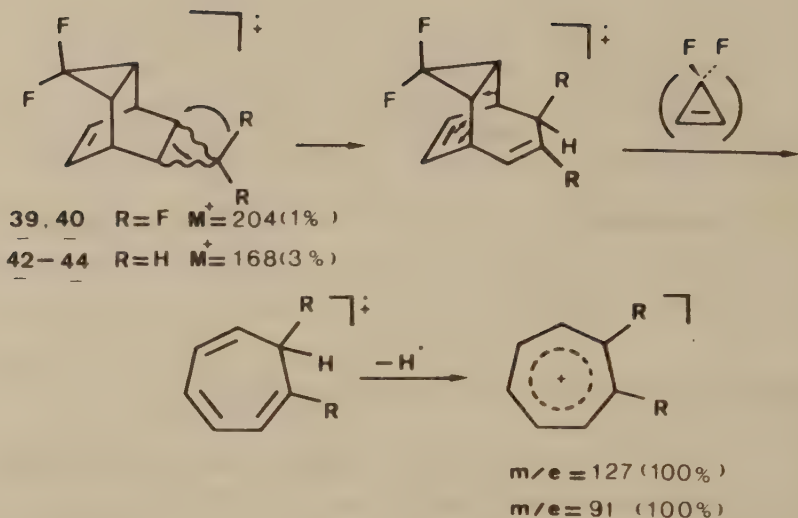


Schéma 34 : Fragmentation en SM des molécules bis-cyclopropaniques 39, 40 et 42-44 .

La molécule ter-cyclopropanique 45, homologue supérieur des molécules précédentes, semble aussi éjecter un difluorocyclopropène. En effet, dans les fragments observés, on retrouve les mêmes ions abondants de masse $m/e = 127$ (62%), 91 (100%) et 77 (90%) que précédemment (schéma 35).

Cependant, dans ce cas la voie menant aux ions tropyliums n'est pas aussi évidente. La molécule 45, avant de donner les dérivés du tropylium doit perdre, en plus du difluorocyclopropène et de l'hydrogène, soit un difluorocarbène soit un méthylène. Comme la molécule ne possède pas de double liaison, qui facilite la réaction rétro-ène, il nous est difficile de décider sur ^{un} mécanisme précis. Par conséquent, la formulation ci-dessous

n'est qu'une des possibilités expliquant les faits observés. D'autres mécanismes sont envisageables, notamment l'alternatif avec la perte d'un difluorocarbène ou d'un méthylène en première étape est assez attrayant (schéma 35). Les ions obtenus par ces fragmentations correspondent exactement aux ions moléculaires des composés bis-cyclopropaniques vus ci-avant.

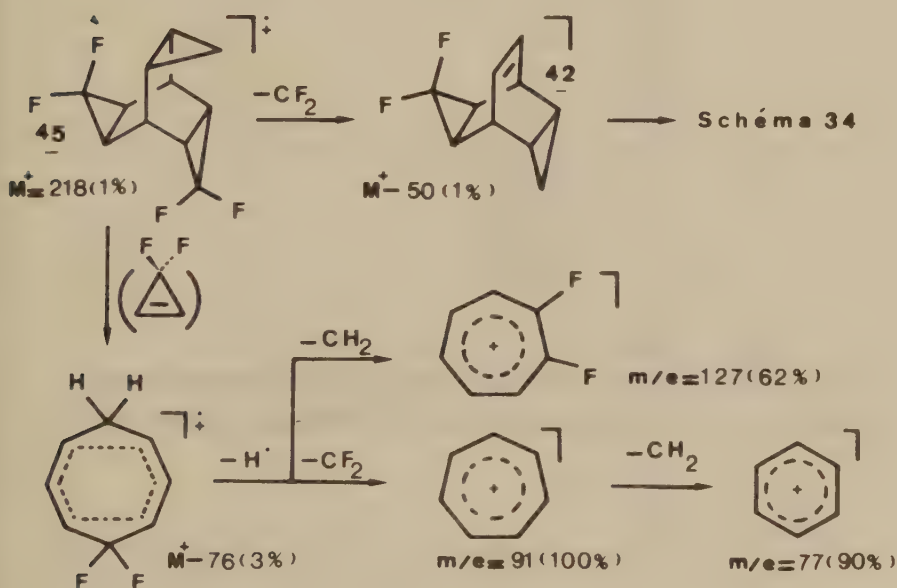
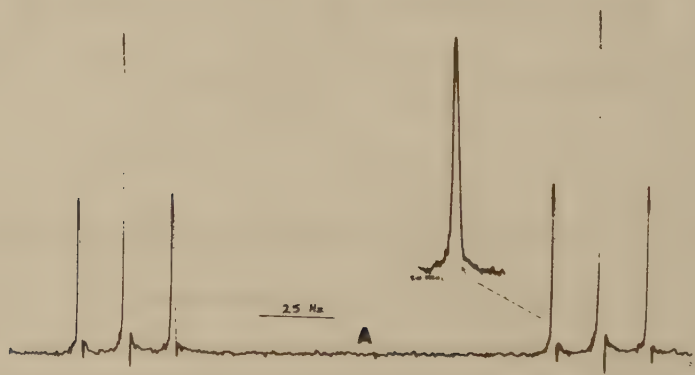
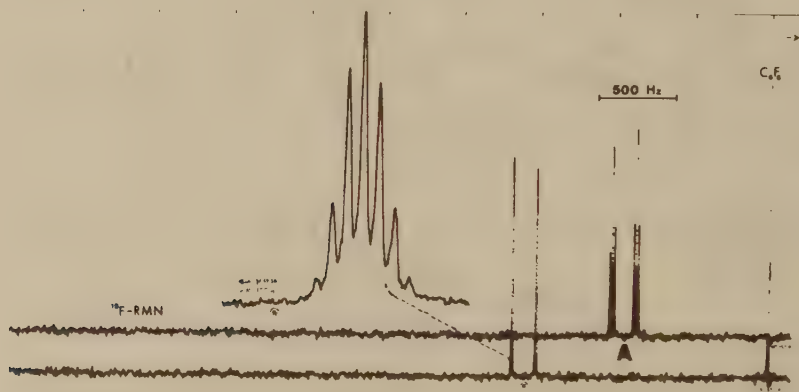
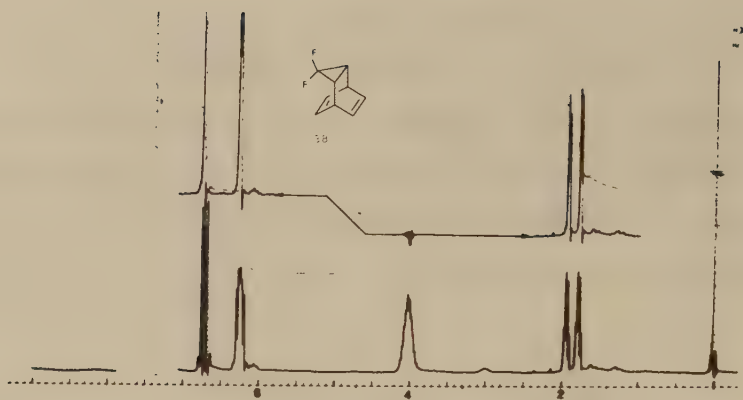
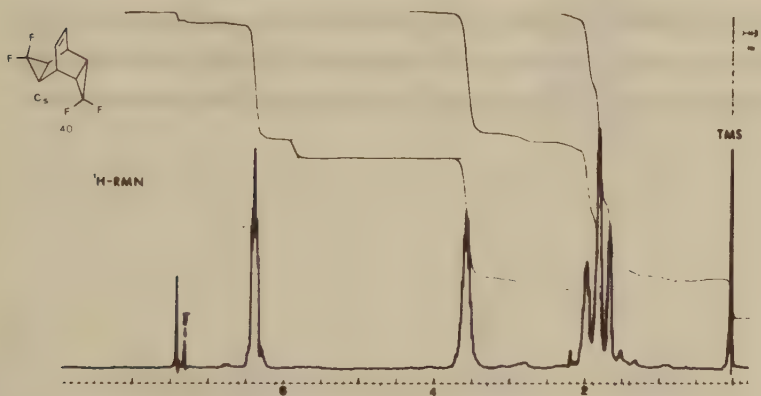
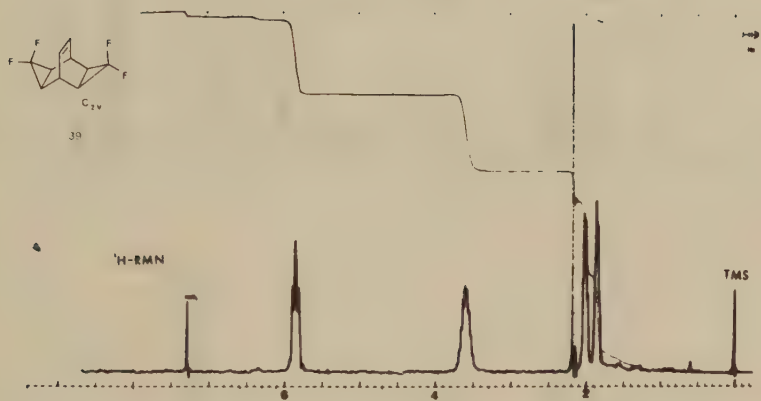
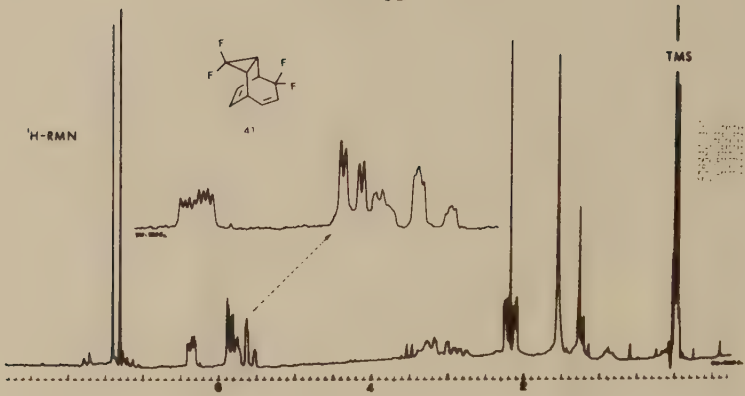


Schéma 35 : Fragmentations du composé ter-cyclopropanique 45 .

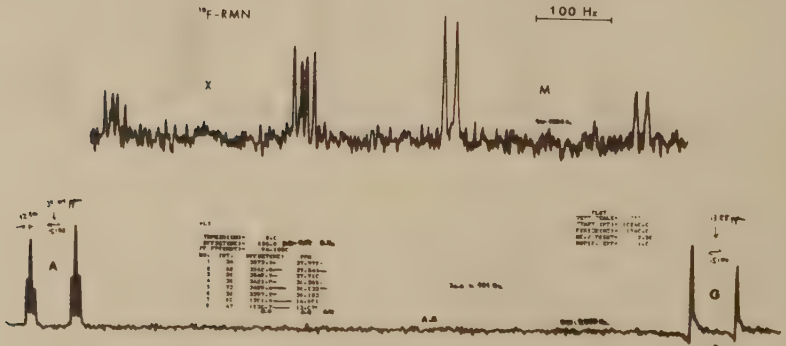
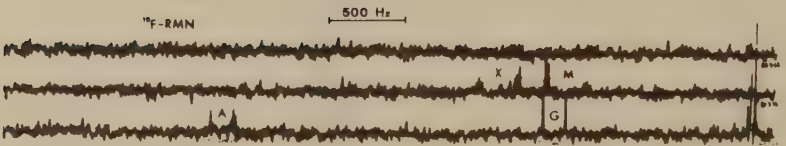
Nous ne pouvons, bien entendu discuter la fragmentation de tous nos composés. Pour les molécules que nous n'avons pas traitées ici, nous nous contenterons de donner les ions observés à la fin de ce chapitre.

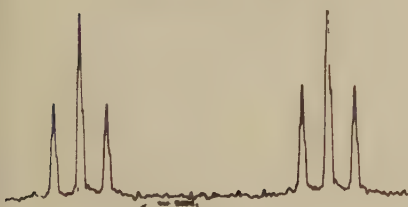
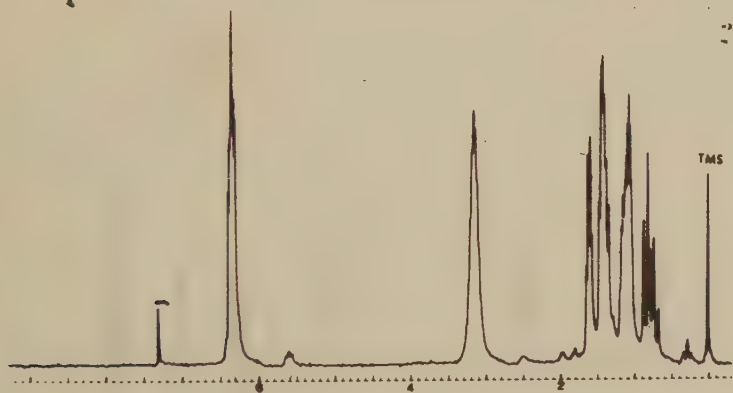
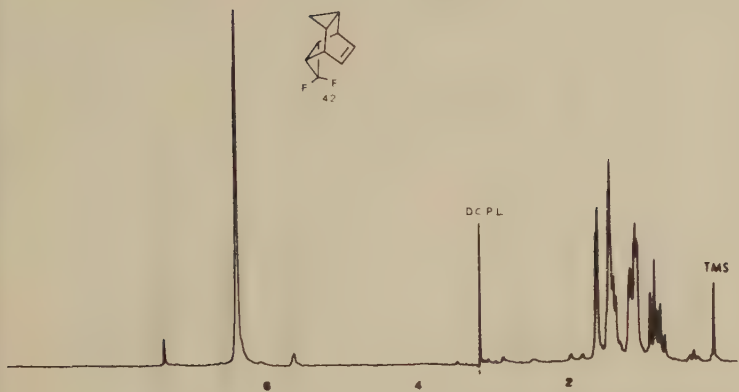
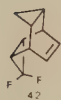




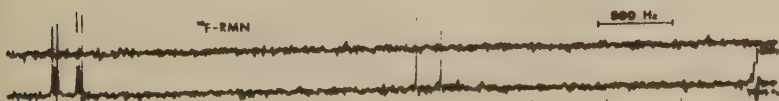


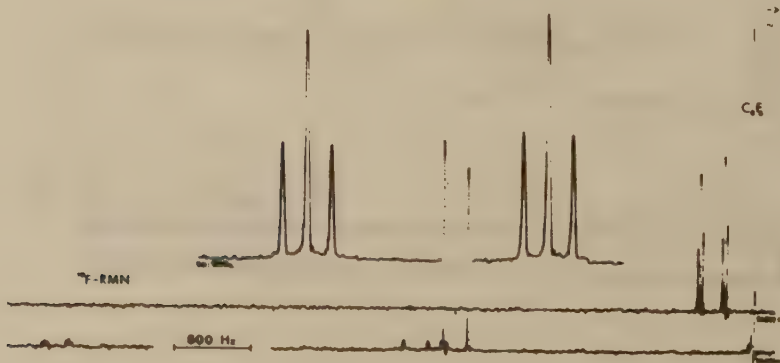
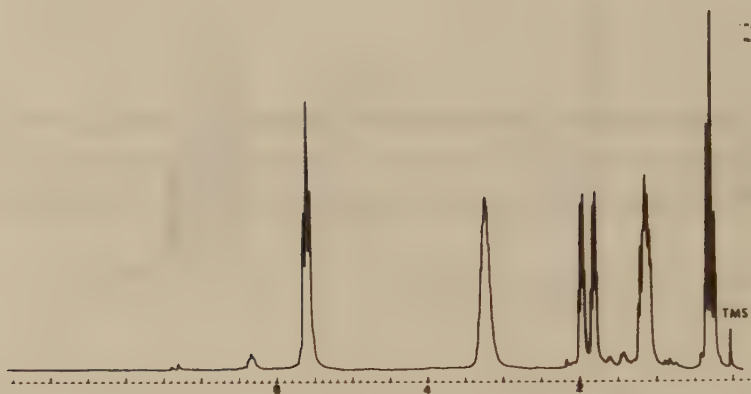
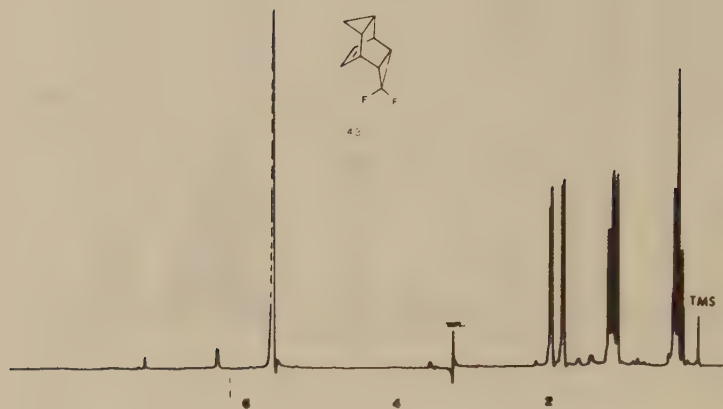
C₆F₆

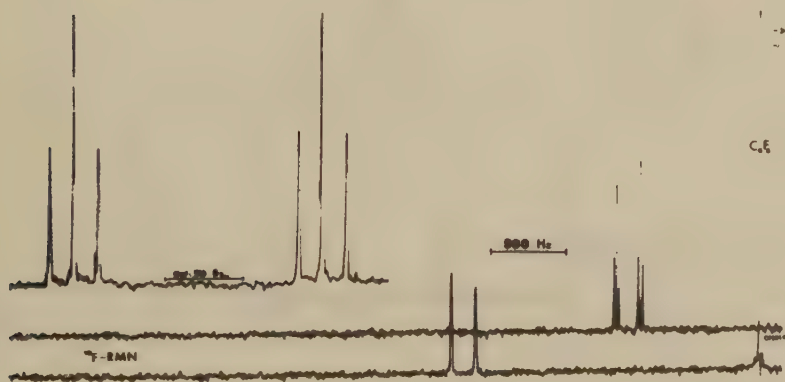
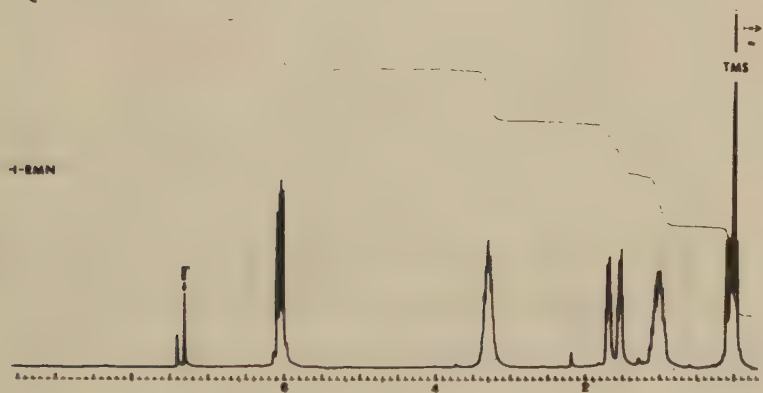
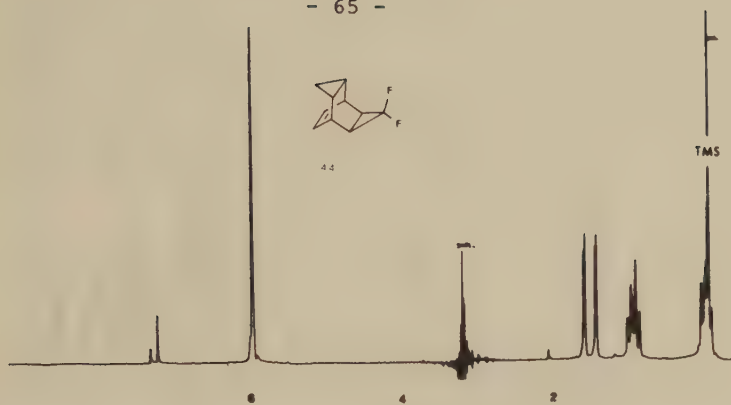


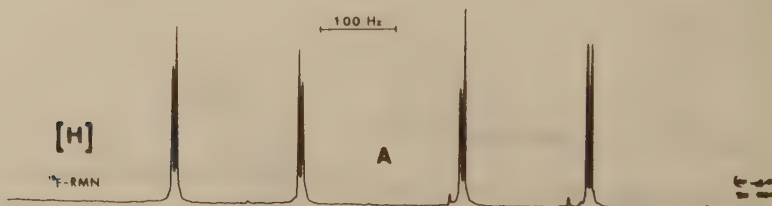
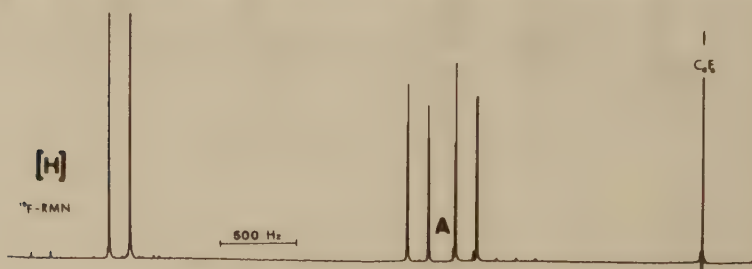
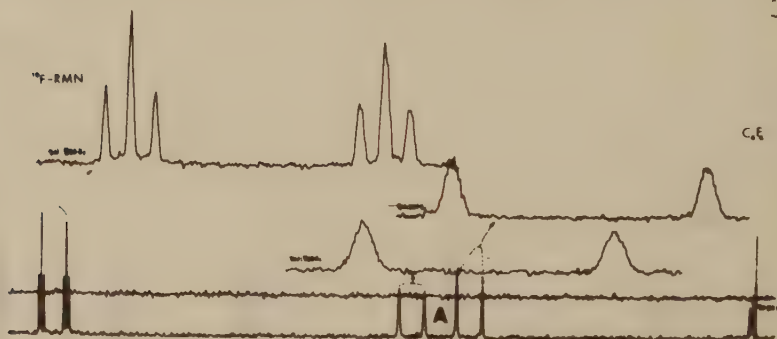
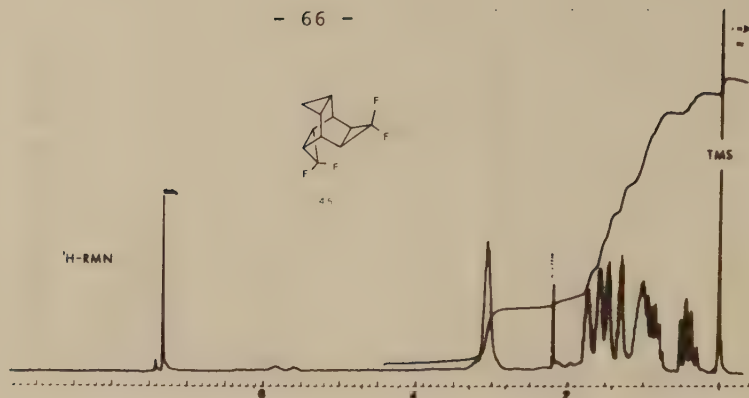


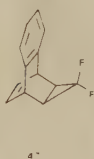
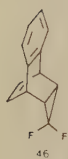
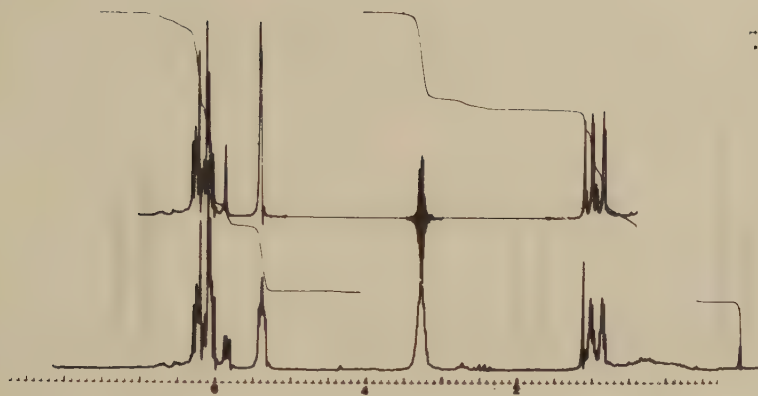
C₆F₆



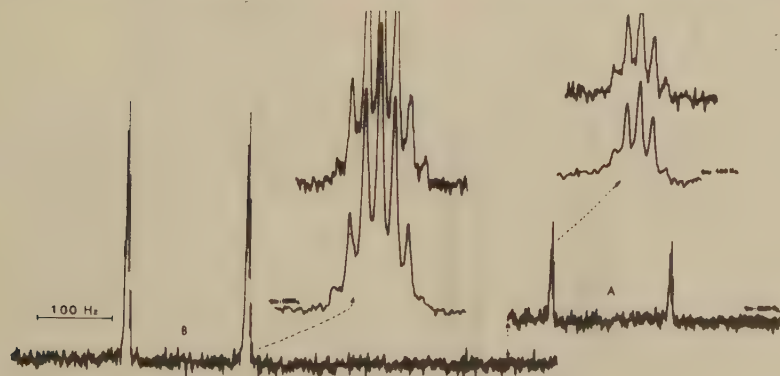
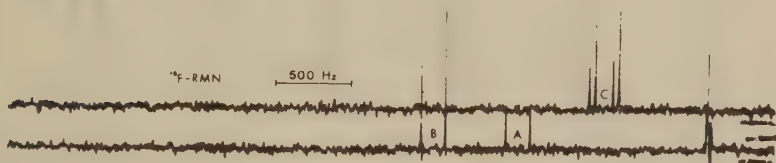


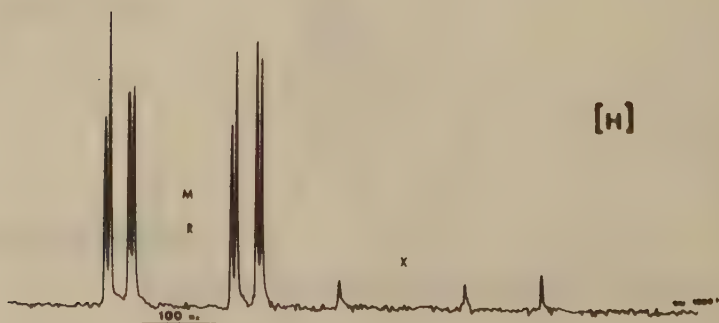
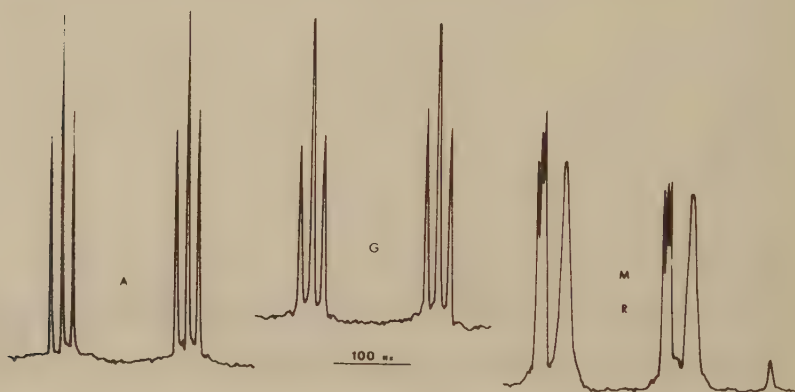
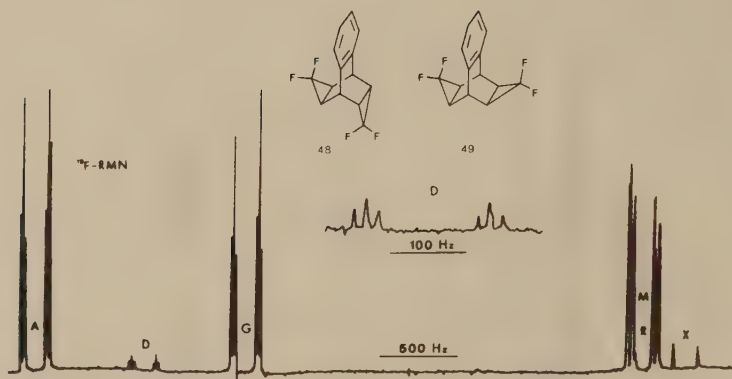


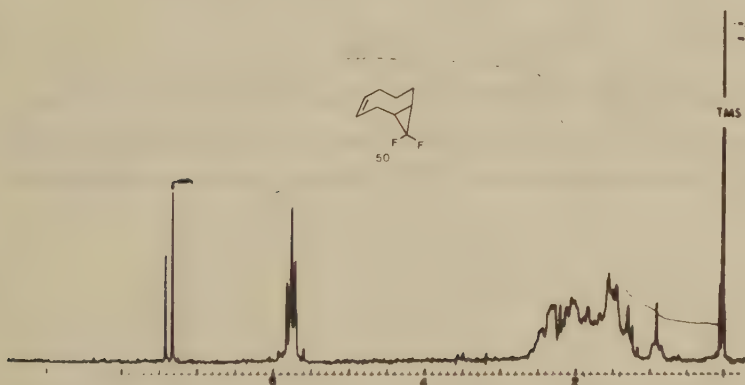
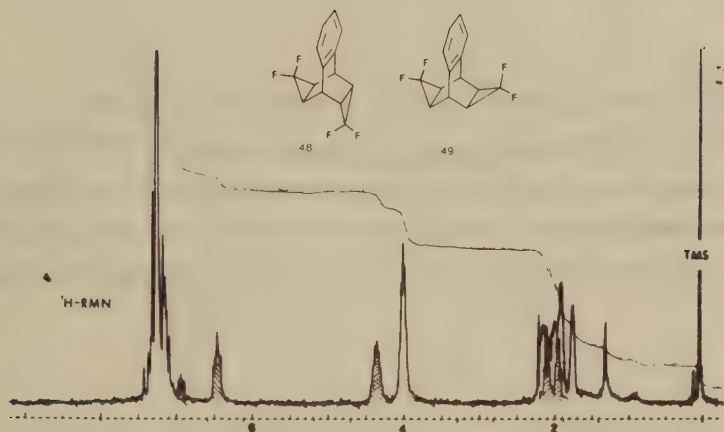


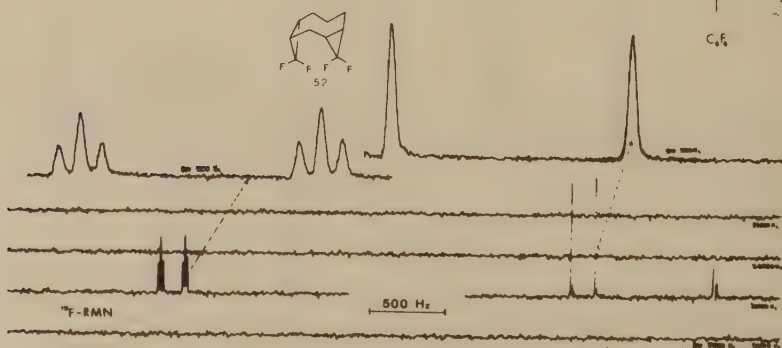
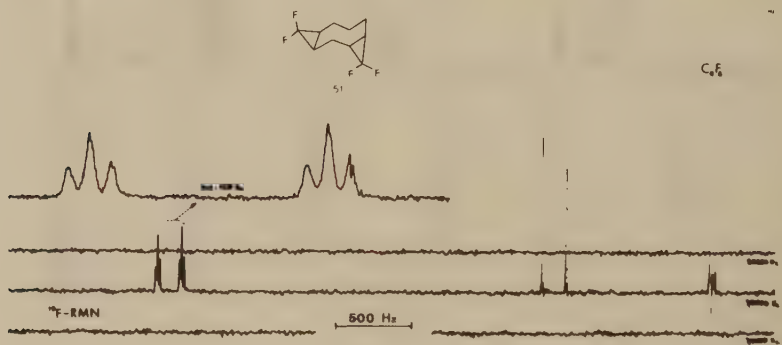
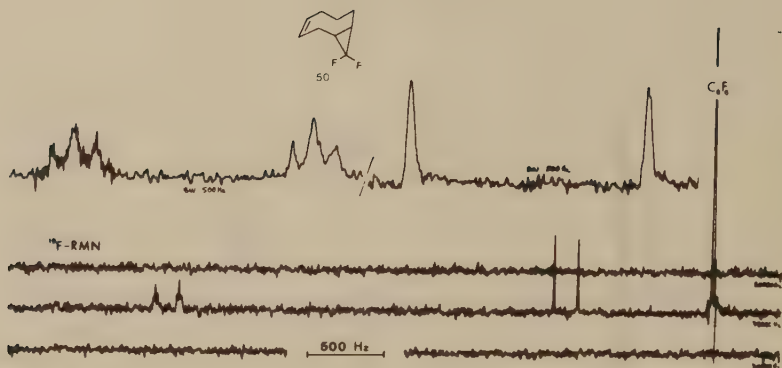


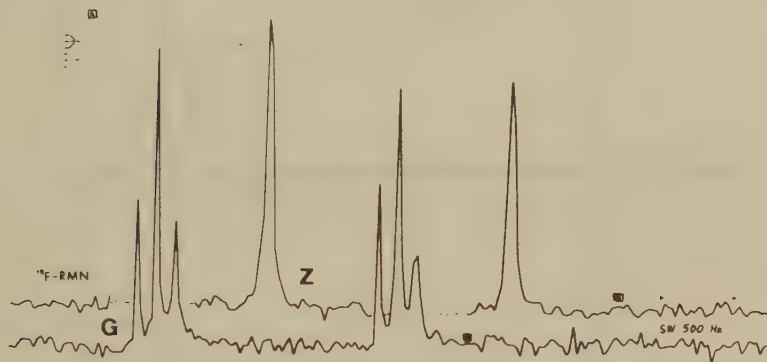
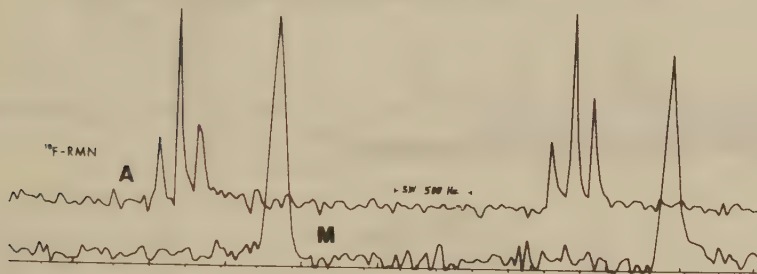
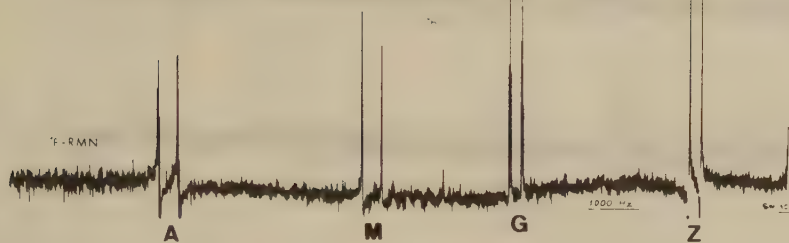
C₆F₆

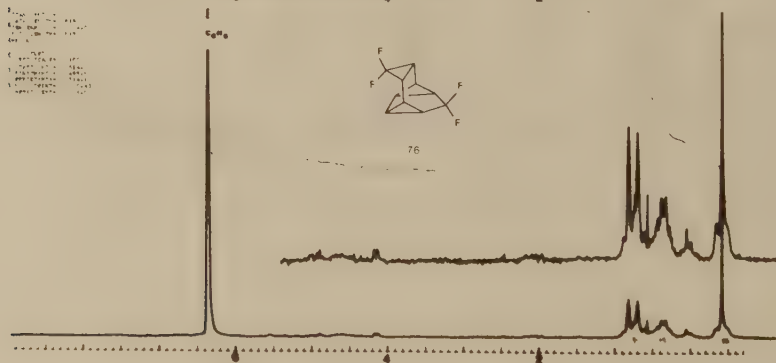
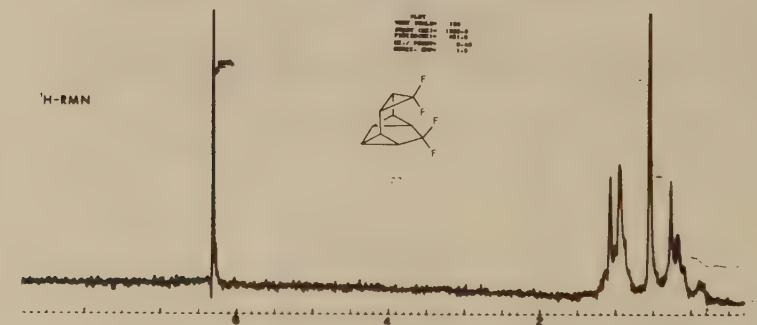
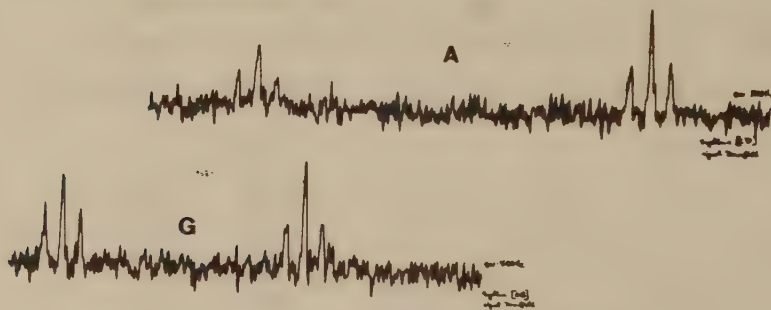
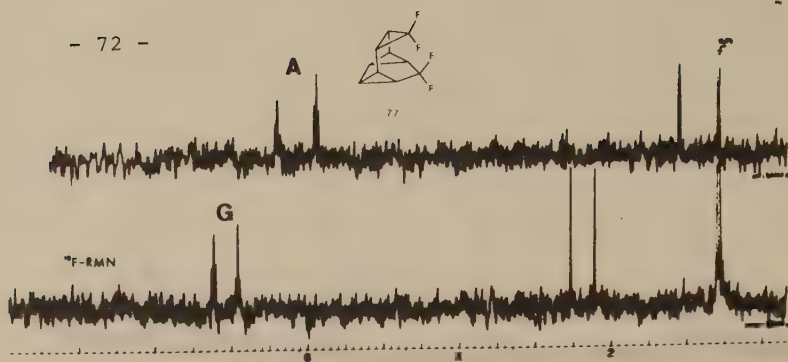


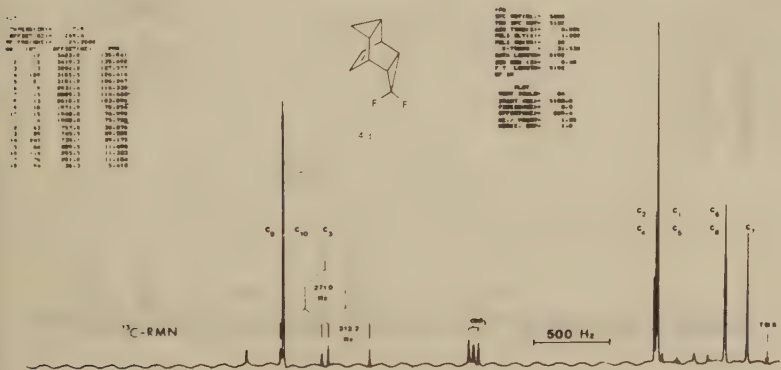
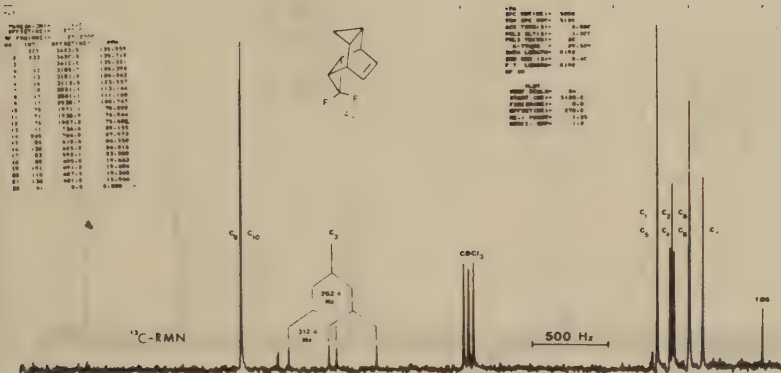












	<u>H₁</u>	<u>H₂</u>	<u>H₄</u>	<u>H₅</u>	<u>H₆</u>	<u>H₇</u>	<u>H₈</u>	<u>H₉</u>	<u>H₁₀</u>
<u>38</u>	4,01	1,86	1,86	4,01	6,25	6,25	6,71	6,71	
<u>42</u>	3,16	1,50	1,50	3,16	1,08	0,80	1,08	6,32	6,32
<u>43</u>	3,18	1,86	1,86	3,18	1,10	0,26	1,10	5,56	5,56
<u>44</u>	3,30	1,62	1,62	3,30	1,01	0,04	1,01	6,05	6,05
<u>46</u>	4,28	1,94	1,94	4,28	6,38	6,38	7,14	7,14	7,14
<u>47</u>	4,27	2,04	2,04	4,27	6,84	6,84	7,14	7,14	7,14
<u>50</u>	2,6	- 1,1	5,75	5,75	1,1	- - - - -	- - - - -	- - - - -	2,6
<u>39</u>	3,60	1,94	1,94	3,60	1,94	-	1,94	5,85	5,85
<u>40</u>	3,54	1,86	1,86	3,54	1,70		1,70	6,34	6,34
	2,5			3,6		5,4	5,8	6,38	5,84
<u>41</u>		2,17	2,17		-				
	3,6			2,5		5,8	5,4	5,84	6,38
<u>45</u>	3,06	1,66	1,66	3,06	1,38	-	1,38	1,18	0,40
<u>48</u>	3,94	1,70	1,70	3,94	2,03	-	2,03	7,15	7,15
<u>49</u>	3,94	2,03	2,03	3,94	2,03	-	2,03	-	7,15
<u>76</u>	0,82	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	1,92			
<u>77</u>		1,18	- - - - -	- - - - -	- - - - -	1,94			
<u>51</u>		1,05	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	2,30		
<u>52</u>	0,80	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	2,60	

Tableau 8 : Les déplacements chimiques (δ = ppm, réf. = TMS₁)
des protons des composés fluorés dans CDCl₃.

	F_E	F_Z	F_E	F_Z	$^2J_{FF}$	$^2J_{FF}$	$^3J_{F_EH}$	$^3J_{F_EH}$	$^3J_{F_ZH}$	$^3J_{F_Z}$
<u>39</u>	54,50	19,49	54,50	19,49	163	163	14,5	14,5	2	1,5
<u>40</u>	62,76	15,77	47,05	22,77	162	165	14,8	16	2	2
<u>45</u>	49,10	20,04	49,10	24,12	166	166	16,5	16,5		
<u>48</u>	45,75	17,32	60,44	17,89	167	165	15,5	15,0	1,5	1-2
<u>49</u>	52,68	11,47	52,68	11,47	164	164	15	15	1-2	1-2
<u>52</u>	38,00	9,58	38,00	9,58	158	158	14	14	1-2	1-2
<u>51</u>	38,00	10,96	38,00	10,96	157	157	14	14	1-2	1-2
<u>41</u>	37,04	13,88	70,98	66,23	151	250,4	12,3	17	2	16
<u>76</u>	34,80	13,23	86,61	58,42	157,5	257,4	12,4	12,8	1-2	2-3
<u>77</u>	34,39	9,53	82,48	54,55	158	255	11,6	13	1-2	2-3

Tableau 7 : Valeurs caractéristiques en ^{19}F -RMN des composés polycycliques fluorés. Les déplacements chimiques se réfèrent au signal de C_6F_6 et sont vers les champs bas. Les constantes de couplage sont en Hz.

SM :

46, m/e = 204 (M^+ , 97%), 203 (29%), 184 (29%),
183 (100%) et 153 (44%).

47, m/e = 204 (M^+ , 90%), 203 (21%), 184 (27%)
183 (100%), et 153 (38%).

76, m/e = 204 (M^+ , 6%), 203 (15%), 184 (24%), 121 (56%)
127 (100%), 78 (63%).

77, m/e = on observe les mêmes pics avec les % pratiquement
égaux à ceux du composé 76.

5. Partie expérimentale

5.1. Généralités

5.1.1. Spectroscopie

^1H -RMN

Les spectres du proton ont été enregistrés à 100,1 MHz (Varian XL- 100) ou à 60 MHz (Varian T-60 A, Perkin-Elmer R-12). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au signal de tétraméthylsilane (TMS). La multiplicité des signaux est abrégée comme suit : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), multiplet (m), symétrique (sym). Les constantes de couplage ^nJ sont exprimées en Hz et les intensités en unité de protons (1H, 2H, .. etc.). Le solvant utilisé est spécifié dans chaque cas entre parenthèse.

^{19}F -RMN

Les spectres du fluor- 19 ont été obtenu à l'aide d'appareil Varian-XL-100 (94,1 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont mesurés par rapport au signal de l'hexafluorobenzène. Sauf indication contraire, tous les signaux observés sont vers les champs bas.

^{13}C -RMN

Les spectres du carbone-13 enregistrés sur Varian-XL-100 (25,2 MHz) sont aussi donnés en échelle δ à partir du signal du TMS ($\delta = 0$ ppm).

IR

Les spectres infra-rouges ont été obtenus à l'aide du

spectromètre Perkin-Elmer modèle 257. Les échantillons sont déposés, soit pur (film), soit en solution (CCl_4) entre deux plaques de NaCl ou sous forme de pastille (KBr).

SM

Les spectres de masse ont été effectués par le laboratoire de spectrométrie de masse de la Section de Chimie de l'Université de Genève, à l'aide d'appareils Varian modèles SM et EM 600. Les intensités sont données en % par rapport au pic de base (100 %).

5.1.2. Chromatographie

Le déroulement de certaines des réactions, ainsi que la pureté de certains réactifs ont été contrôlés par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques en verre recouvertes de silicagel (60 F 254 MERCK). Pour les séparations sur colonne (CC) le support utilisé est silicagel 70-230 mesh (MERCK).

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été effectuées à l'aide des appareils suivants : Perkin-Elmer F 11 (analytique, DIF), Carlo-Erba modifié (semipréparatif, DIF) Perkin-Elmer 990 (semipréparatif, DCT, Hélium). Pour mesurer la surface des pics on a utilisé l'intégrateur AUTOLAB 6300 (digital). Le débit des gaz porteurs (He, N_2) est de 50-60 ml/min pour les colonnes analytiques et 110-130 ml/min pour les colonnes semipréparatives. La colonne, le support et la température de travail seront spécifiés dans le texte pour chaque cas.

Les analyses élémentaires ont été exécutées par le Dr K. Eder, de la Section de Chimie de l'Université de Genève.

Les points de fusion (pf) et les points d'ébullition (pe) donnés ne sont pas corrigés.

Je tiens à remercier ici Mlle C. Isenschmid de son assistance pour la réalisation d'une partie de ce travail, ainsi que M J. P. Saulnier pour l'enregistrement des spectres RMN sur l'appareil VARIAN XL-100.

5.2. Synthèse du barrelène (3)

5.2.1. Préparation de l'anhydride ^{de} l'acide 5,7- dioxobicyclo-

[2.2.2] octane-2,3- dicarboxylique (9)

Dans un ballon de deux litres à trois cols, on porte à reflux (température interne 193-197 °C) un mélange de 607 g (5,52 moles) d'hydroquinone (7) et 1097 g (11,2 moles) d'anhydride maléique (8), sous atmosphère de CO₂ , pendant deux heures. Le mélange revenu à environ 70 °C est versé dans 3,2 l d'éther chaud, puis laissé au repos pendant une nuit. L'adduit 9, est alors recueilli sur un filtre büchner, lavé avec de l'éther froid et débarassé du solvant sous vide. Le produit cristallin obtenu (beige) est utilisé tel qu'il est dans l'étape suivante (environ 170 g).

Le résidu obtenu par évaporation du filtrat ci-dessus, qui contient essentiellement les matières de départ non réagies est chauffé de la même manière que ci-dessus et donne encore 100 g de produit cristallin impur. Cependant, cette deuxième portion de cristaux (rougeâtres) prendra plus de temps ^{pour} cristalliser dans l'étape suivante (3 jours).

5.2.2. Préparation de l'acide 5,7- dioxobicyclo [2.2.2] octane-
2,3- dicarboxylique (10)

L'anhydride brut (9, 170 g) est chauffé dans 1 litre d'eau, avec agitation mécanique, pendant deux heures. On ajoute alors 10 g du charbon actif, puis, au bout^{de} 15 minutes, on filtre la solution chaude sur célite et laisse cristalliser dans une chambre froide (4-5 °C) pendant deux jours. La recristallisation fournit 87 g de 10 pur (7% à partir de l'hydroquinone 7).

Le pf et le IR correspondent à ceux donnés dans la littérature [6,7].

5.2.3. Préparation du 5,7- dioxobicyclo [2.2.2] octène-2 (11)

On mélange 27 g (0,119 mole) de diacide 10 et 102 g (0,23 mole) de tétracétate de plomb dans 260 ml de dioxanne (MERCK, p.a.), dans lequel on a préalablement^{fait} barbotter de l'azote pendant 15 minutes à 12-15 °C. Après avoir agité la solution à cette température pendant 30 minutes, on introduit 250 ml de pyridine et on plonge la solution immédiatement dans un bain à 60 °C. La fin de la réaction est indiquée par l'arrêt du dégagement de CO₂ (environ 10 min.). Le mélange rapidement refroidi est versé dans 1350 ml d'acide nitrique aqueux 2N. On extrait alors la dicétone 11 par 8 x 100 ml de chloroforme. Après lavage (1 x 100 ml d'eau, 2 x 100 ml NaHCO₃ saturé et 1 x 100 ml NaCl saturé), séchage (Na₂SO₄) et évaporation du solvant au rotavapor (sous pression réduite, sans chauffage) on obtient 7,2 g (0,053 mole, 44%) de 11 pratiquement pur (par RMN).

Il est utile de signaler que pour atteindre le rende-

ment donné, l'appareillage, les solvant et les réactifs utilisés doivent être rigoureusement secs.

Si nécessaire, la dicétone 11 peut être purifiée d'avantage par CC en utilisant comme éluant un mélange éther-éther de pétrole 1v/1v.

^1H -RMN (CDCl_3 + 2% TMS) : 2,40 ppm (4H, dm), 3,45 ppm (2H, m, sym), et 6,55 ppm (2H, m, sym).

Pour d'autres caractéristiques du 11 voir [9].

5.2.4. Préparation de la bistosylhydrazone du 5,5- dioxobicyclo [2.2.2] octène-2 (12)

La dicétone 11 (3,8 g, 28 mmoles) dissoute dans 10 ml d'éthanol absolu est additionnée goutte à goutte (environ 15 min) dans une solution à reflux de tosylhydrazine (10,4 g, 56 mmoles) dans 64 ml d'éthanol. Après quatre heures de reflux le précipité obtenu est filtré à chaud, lavé avec ^{de} l'éthanol froid et séché sous vide sur P_2O_5 pour l'étape suivante. On obtient 13 g (environ 99% de rendement) de 12 pur.

SM : m/e = 472 (M^+), 246 (pic de base).

Analyse élémentaire : pour $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_4$

Calculé : C 55,91% H 5,12% S 13,56% N 11,86%

Trouvé : 56,01% 5,29% 13,45% 11,71%

IR (KBr) : 3200 cm^{-1} (N-H), 1355 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} .

pf : décomposition vers 265°C .

5.2.5. Préparation du bicyclo [2.2.2] octatriène (barrelène, 3)

A une solution de bistosylhydrazone 12 (5,7 g, 12 mmoles) dans la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA, 70 ml, refroi-

die à $-20-25^{\circ}\text{C}$), on ajoute goutte à goutte (1 heure) 58 ml (48 mmoles) de solution de méthyllithium dans l'éther (FLUKA AG, exempt de sel du lithium). On agite la solution sous azote pendant cinq heures à basse température, puis une nuit à la température ambiante. Après avoir détruit l'excès de méthyllithium avec précaution, on extrait la solution (5 x 30 ml éther), la lave (1 x 50 ml d'eau, 2 x 50 ml HCl 0,5 M, 1 x 50 ml NaHCO_3 saturé, et 1 x 50 ml NaCl saturé) et la sèche (Na_2SO_4). On élimine alors soigneusement le solvant par distillation sous pression ordinaire en se servant d'une colonne vigreux (20 cm) jusqu'à un volume d'environ 2 ml. Le résidu contient 180-200 mg (rendement 15%) de barrelène (3) qu'on peut purifier par CPV.

Colonnes à utiliser : SE 30/Chromosorb W, 15%, 150°C , semipréparative (D = 8 mm, L = 3 m, acier inox.) ou OV 17/W, 10%, 100°C , semipréparative.

Colonne à éviter : FFAP (décompose le barrelène en benzène et en acétylène lors de séparation).

Pour les caractéristiques de 3 (liquide incolore) voir la référence[5].

5.3. Préparation de la dioxime de 5,7- dioxobicyclo [2.2.2] - octène-2 (32)

La solution comprenant la dicétone 11 (5,75 g, 37 mmoles), du chlorhydrate d'hydroxylamine (8,5 g, 124 mmoles), 20 ml d'éthanol absolu et 40 ml de pyridine est agité pendant quatre heures à 70°C . L'huile obtenue par évaporation des solvant

sous pression réduite, est traitée avec 40 ml de HCl 2N. Le précipité résultant est recueilli par filtration, lavé (eau), puis séché (sous vide). La dioxime obtenue de la sorte (32), est pratiquement pure (CCM, éther) et est utilisée directement dans l'étape suivante (5,4 g, 90%, produit blanc cristallin).

SM : m/e = 166 (M^+ , 78%), 149 (18%), 109 (100%),
92 (39%) et 91 (70%).

pf : 230-235 °C (décomposition).

5.4. Préparation du 5,7- diaminobicyclo [2.2.2] octène-2 (27)

A une solution agitée de la dioxime 32 (5,4 g, 32,5 mmoles) dans l'éthanol absolu (350 ml), on ajoute par petites portions 23 g (1 atg) de sodium en trois heures, sous azote. Quand le sodium est consommé, on refroidit le mélange et on y ajoute 300 ml d'eau puis 200 ml HCl concentré, en maintenant la température autour de 15 °C. Ensuite, la solution est évaporée à sec. Le résidu, suspendu dans 100 ml d'eau, est rendu basique par addition de NaOH 10% (environ 100 ml) à froid. Extraction (5 x 50 ml $CHCl_3$), lavage (NaCl sat.), séchage (Na_2SO_4) et évaporation du solvant (sous pression réduite, sans chauffage) fournissent 2,3 g (17 mmoles, 51%) de diamine 27 (pour les caractéristiques voir [5]).

5.5. Addition du difluorocarbène

5.5.1. Méthode de Seyferth et al.[28],

5.5.1.1. Généralités

L'appareillage utilisé consistait en un ballon à deux cols muni d'un thermomètre plongeant dans la solution et d'un

réfrigérant sur lequel était placé un robinet servant à l'amenée de l'azote. L'appareillage est équipé d'un système d'agitation magnétique.

Toutes les expériences ont été exécutées dans des appareillages soigneusement séchés à la flamme sous azote et une atmosphère inerte (N_2 ou Ar) a été maintenue tout au long des opérations. Pour introduire les réactifs et le solvant, l'appareillage a été ouvert sous contre courant d'azote.

Le solvant utilisé (benzène) a été séché et conservé sur sodium. Le iodure de sodium (FLUKA, puriss) est séché à la flamme directement dans l'appareillage juste avant l'expérience. Afin d'augmenter la solubilité de ce dernier dans le milieu, on a ajouté chaque fois quelques gouttes de diméthoxyéthane (DME) séché préalablement par passage sur une colonne d'alumine. Le réactif de Seyferth, préparé selon la méthode décrite sous référence [28], est conservé sous azote dans un dessiccateur.

5.5.1.2. Mode opératoire général

On introduit dans le ballon 2 mmoles de NaI, 1 mmole de réactif de Seyferth ($PhHgCF_3$), environ 10 ml de benzène, une dizaine de gouttes de DME et 1 mmole de l'oléfine choisie. Pour consommer la totalité de l'oléfine, une quantité calculée de $PhHgCF_3$ et de benzène a été ajoutée dans le milieu (dans le cas voulu) après la consommation (après 24 h) du réactif mis au départ. On laisse réagir le mélange ci-dessus à reflux ($80^\circ C$) pendant 24 heures, temps nécessaire à la décomposition complète que l'on a suivie par CCM. Le mélange refroidit à $25^\circ C$, filtré sur silice, concentré par distillation sous pression ordinaire (colonne vigreux) est séparé par CPV ou CC. Les conditions uti-

lisées pour chaque cas particulier sont décrites dans les paragraphes suivants.

Les propriétés spectrales des composés nouveaux sont données et discutées dans le chapitre 4.

5.5.1.3. Addition du difluorocarbène au barrelène (3)

Les produits d'addition 38, 39, 40 et 41 ont été séparés par CPV sur une colonne de FFAP/W, 20%, avec programmation de température (70-170 °C, vitesse de chauffage 4°C/min). Les temps de rétention sont respectivement 1036, 1529, 1329 et 1271 secondes. Les pourcentages relatifs des produits (mole %) sont déterminés en mesurant les surfaces des pics correspondants.

Les produits mineurs non identifiés accompagnent les composés 38 et 40, les deux autres (39, et 41) étant purs.

5.5.1.4. Addition du difluorocarbène à l'homobarrelène (4)

La séparation des produits obtenus a été réalisée par CPV sur la colonne FFAP décrite ci-dessus, à 145 °C. Les temps de rétention sont : 480 (44), 590 (42), 638 (43) et 1320 (45) secondes.

Le diadduit 45 peut être préparé à partir du mélange de 42 et 44 avec un rendement de 7-8 % selon la méthode décrite au paragraphe 5.5.1.2.

5.5.1.5. Addition du difluorocarbène au benzobarrelène (5)

Les monoadduits 46 et 47 sont séparés sur une colonne de silicone OV 225/W, 5%, à 150 °C. Leurs temps de rétention sont respectivement 802 et 902 secondes.

Les diadduits 48 et 49 n'ont pu être séparés par les

méthodes chromatographiques (CPV, CC, CC-AgNO₃, CCM). Cependant, la détermination de leur structure et l'estimation de leur pourcentage relatif par ¹⁹F-RMN ne posent aucun problème (voir chapitre 4).

5.5.1.6. Addition du difluorocarbène au cyclooctadiène-1,4 (6)

Pour séparer les trois produits obtenus (50, 51 et 52), nous avons dû utiliser une colonne longue de FFAP/W, (4,5 m), 20 % et une température de travail basse (100 °C). Les temps de rétention sont : 746 (50), 2466 (51), et 2760 (52) secondes.

5.5.2. Méthode de Burton et Naae [27]

5.5.2.1. Généralités

L'appareillage utilisé consistait en un ballon à deux cols muni d'un thermomètre, d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant sur lequel arrive le gaz inert (N₂). L'utilisation des conditions sèches est indispensable, car l'humidité arrive à inhiber complètement la formation du carbène.

Dans tous les cas, on a utilisé comme solvant de la triglyme (FLUKA, purum) séchée sur sodium. Le KF (MERCK, p.a.) a été séché à la flamme dans un creuset en porcelaine immédiatement avant son utilisation. Le CF₂Br₂ (Schuchart) a été utilisé sans purification, tandis que la triphénylphosphine a été utilisée après recristallisation (éthanol ou éther).

5.5.2.2. Mode opératoire général

A une solution de triphénylphosphine (Ph_3P , 1,31 g 5 mmoles) dans la triglyme (10 ml), on ajoute en une fois 0,46 ml (1,05 g, 5 mmoles) de CF_2Br_2 et on laisse réagir pendant environ 30 minutes (il faut s'assurer par CCM que la Ph_3P a complètement réagi sinon le rendement de l'addition du carbène sera moins bon), sous azote, à la température ambiante. Sur le précipité résultant ($[\text{Ph}_3\text{PCF}_2\text{Br}] \text{Br}$), on introduit 20 mmoles (1,16 g) de KF et 1 à 5 mmoles de l'oléfine désirée. On agite efficacement la solution à 25 °C; le changement de la couleur du blanc au brun foncé indique la fin de la réaction (environ 24 h).

Si l'on veut faire réagir toute l'oléfine, du sel de phosphonium préparé comme ci-dessus sera introduit dans le milieu, sous contre courant d'azote, à la fin des 24 heures.

La fraction volatile, contenant les produits fluorés, est séparée par " flash distillation " (25-35 °C, 0,01 mm Hg), directement à partir du ballon de réaction. La fraction obtenue, trappée à -78 °C, est ram enée à la température ordinaire sous azote et est séparée par CPV préparative.

En utilisant des quantités équimolaires d'oléfines et de réactif, nous avons trouvé les rendements suivants : barrelène 40-46 %, homobarrelène 12-19 %, benzobarrelène inférieur à 2 %.

Les conditions de séparation des produits obtenus sont données dans les paragraphes précédents.

5.6. Thermolyses de 39 et 40

Les expériences de thermolyse ont été effectuées dans des tubes RMN qui sont, au préalable, lavés avec de l'ammoniaque

et séchés au four. Les solutions des produits à thermolyser (10 % dans C_6D_6 ou $CDCl_3$) sont introduites sous atmosphère d'azote dans ces tubes qu'on scelle immédiatement. Ensuite chacun des tubes est mis dans un autoclave contenant un peu de solvant, dans le but de contrebalancer la surpression à l'intérieur du tube.

Le déroulement des réactions est suivi par RMN directement à partir des tubes scellés revenus à 34 °C (température de travail habituelle de RMN).

La transformation de 39 en 76 se fait quantitativement en 24 heures à 300 °C. Avant cette température, aucun changement de la solution de départ n'est observé.

L'isomère 40 donne, sous les mêmes conditions la molécule tétracyclique 77, (55-65 %), des matières polymériques et deux produits mineurs non identifiés (environ 10 %) qui sont probablement des produits de décomposition , car leur temps de rétention est relativement court. Les temps de rétention, à 140 °C sur la colonne FFAP/W, 15 % sont : 1590 (77), 1565 (76) et 990-1000 (produits mineurs) secondes.

REFERENCES

1. W. Kirmse, " Carbene Chemistry ", 2nd Ed.
Acad. Press, New York, (1971), chap.5 .
R. A. Moss, " Carbenes ", vol.I, M. Jones Jr, and R. A. Moss,
Ed. Wiley-Interscience, New York, (1973), p. 153 et suivantes.
2. C. W. Jefford, nT. Kabengele, J. Kovacs, and U. Burger,
Tetrahedron Lett., 257, (1974) et Helv. Chim. Acta, 57,
104, (1974).
- 3.a. C. W. Jefford, J. Mareda, J. C. E. Gehret, nT. Kabengele,
W. D. Graham, and U. Burger, J. Am. Chem. Soc., 98, 2585,
(1976) et les références citées dans cet article.
b. C. W. Jefford, V. de Los Heros and U. Burger, Tetrahedron
Lett., 703, (1976).
c. P. M. Kwantes and G. W. Klumpp, ibid., 707, (1976).
d. J. W. van Straten, W. H. de Wolf and F. Bickelhaupt,
ibid., 4667, (1977).
- 4.a. H. E. Zimmerman, and G. L. Grunewald, J. Am. Chem. Soc.,
86, 1434, (1964).
b. L. A. Paquette, W. E. Wolz, M. A. Beno, G. G. Christoph,
ibid., 97, 2562, (1975).
c. L. A. Paquette, W. E. Wolz, ibid., 98, 2910, (1976).
5. H. E. Zimmerman, G. L. Grunwald, R. M. Paufler and
M. A. Sherwin, ibid., 91, 2330, (1969), corrigendum, 96,
4067, (1974).
6. R. C. Cookson, and N. S. Wariyar, Chem. Ind. (London),
915, (1955) et J. Chem. Soc. , 327, (1957).

7. K. Takeda, K. Kitahonoki, and K. Igarashi, *Pharm. Bull.*,
(Japan), 4, 12, (1956).
8. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Org. Reactions*, 19, 279, (1972)
9. C. A. Grob und A. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1390, (1960)
10. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* , 87, 3609, (1965).
11. R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Buswell,
and L. A. Capuano, *Tetrahedron Lett.*, 1811, (1975).
12. J. E. Stemke and F. T. Bond, *ibid.*, 1815, (1975).
13. H. E. Zimmerman, and C. O. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 ,
4366 , (1970).
14. C. O. Bender and H. D. Burgess, *Can. J. Chem.*, 51, 3486,
(1973).
15. H. E. Zimmerman, and K. M. Paufler, *J. Am. Chem. Soc.* , 77,
594, (1955).
16. C. Weitemeyer and A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,
15, 686, (1976).
17. G. N. Taylor, *J. Org. Chem.*, 37, 2904, (1972).
18. W. G. Dauben, G. I. Rivers, R. J. Twieg and W. T. Zimmerman,
ibid., 887, (1976).
19. A. de Meijere, O. Schallner and C. Weitemeyer, *Tetrahedron
Lett.*, 3483, (1973), et *Chem. Ber.*, 110, 1504, (1977).
20. R. P. Johnson, A. Exarchou and C. W. Jefford, *J. Org. Chem.*,
42, 3758, (1977).
21. S. Moon, and R. Ganz, *ibid.*, 34, 465, (1969).
22. C. W. Jefford, T. W. Wallace, and M. Acar , *ibid.*, 42, 1654,
(1977).
23. C. T. Martimer, " Reaction Heats and Bond Strenths ",
Pergamon Press, Oxford, (1962).

24. A. Streitwieser Jr., " Solvolytic Displacement Reactions ", McGraw-Hill, New York, (1962), p. 82.
25. C. W. Jefford et M. Acar , résultat non publié.
26. R. A. Moss and C. B. Mallon, J. Am. Chem. Soc., 97, 344, (1975).
27. D. J. Burton and D. G. Nae, *ibid.*, 95, 8467, (1973).
28. D. Seyferth, and S. Hopper, J. Org. Chem., 37, 4070, (1972)
et les références citées dans cet article.
29. a. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 90, 1475, (1968),
b. N. Bodor, M. J. S. Dewar and J. S. Wasson, *ibid.*, 94, 9095, (1972).
c. R. Hoffmann, D. M. Hayes and P. S. Skell, J. Phys. Chem. , 76, 664, (1972).
30. C. W. Mathews , Can. J. Phys., 45, 2355, (1967)
L. M. Sachs, M. Geller and J. J. Kaufman, J. Chem. Phys., 51, 2771, (1969).
P. S. Skell, and M. S. Cholod, J. Am. Chem. Soc. , 91, 7131, (1969).
J. E. Harrison, *ibid.*, 93, 4112, (1971).
P. S. Skell and A. Y. Garner, *ibid.*, 78, 5430, (1956).
I. H. Sadler, J. Chem. Soc. B, 1024, (1969).
T. Fueno, S. Nagase, K. Tatsumi and K. Yagamuchi, Theor. Chim. Acta, 26, 43, (1972).
31. Y. Jean, Tetrahedron Lett., 2689, (1977).
32. S. Inagaki, H. Fujimoto, and K. Fukui, J. Am. Chem. Soc. , 98, 4054, (1976) et les références citées dans cet article.
33. W. K. Chwang, V. J. Nowlan and T. T. Tidwell, *ibid.*, 98, 7233, (1976).

34. voir par exemple : M. J. S. Dewar and R. C. Dougherty,
" The PMO Theory of Organic Chemistry ", Plenum/Rosetta,
New York, (1975).
35. G. Leroy, D. Peeters et J. L. Ruelle, J. Chim. Phys., 71,
475, (1974).
36. P. Bruckmann and M. Klessinger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,
11, 524, (1972).
37. P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner and V. Hornung,
Helv. Chim. Acta, 52, 1745, (1969).
38. E. Haselbach, E. Heilbronner and G. Schröder, *ibid.*, 54 ,
153, (1971).
39. A. Delay, Thèse, Université de Genève, (1977).
40. C. W. Jefford, A. Delay, T. W. Wallace and U. Burger,
Helv. Chim. Acta, 59, 2355, (1976).
41. P. K. Freeman, D. G. Kuper and V. N. M. Rao, Tetrahedron
Lett., 3301, (1965).
A. de Meijere, O. Schallner und D. Kaufmann, *ibid.*, 3835,
(1974).
42. H. Volger, H. Hogeveen and M. M. P. Gaaspeek, J. Am. Chem.
Soc., 91, 218 et 2137, (1969).
T. J. Katz and S. A. Cereface, *ibid.*, 91, 6519, (1969).
L. A. Paquette and M. R. Detty, Tetrahedron Lett., 713, (1978).
43. R. B. Kinnel and P. K. Freeman, *ibid.*, 4803, (1973).
C. W. Jefford et V. de Los Heros, résultat non publié.
44. H. D. Martin, Chem. Ber., 107, 477, (1974).
45. W. Kirmse und T. Olbricht, *ibid.*, 108, 2618, (1975).

46. D. H. Aue, and M. J. Meshishnek, J. Am. Chem. Soc., 99, 223, (1977).
47. M. Jones Jr., W. Ando, M. E. Hendrick, A. Kulczycki, P. M. Howley, K. F. Hummel and D. S. Malament, *ibid.*, 94, 7469, (1972).
48. H. D. Martin, L. Kaudy und D. Stusche, Tetrahedron Lett., 3561, (1977).
49. M. S. Newman and M. C. VanderZwan, J. Org. Chem., 39, 761, (1974).
J. Japenga, M. Kool and G. W. Klumpp, Tetrahedron Lett., 3805, (1974).
A. de Meijere, C. Weitemeyer und O. Schallner, Chem. Ber., 110, 1504, (1977).
50. T. Toda, K. Nakano, A. Yamae and T. Mukai, Tetrahedron, 31, 1597, (1975).
51. V. D. Kaufmann und A. de Meijere, Tetrahedron Lett., 3831, (1974).
52. R. Bloch and M. Bortolussi, *ibid.*, 309, (1976).
53. F. S. Collins, J. K. George and C. Trindle, J. Am. Chem. Soc., 94, 3732, (1972).
54. C. W. Jefford and R. T. Medary, Tetrahedron, 4123, (1967).
55. L. Ghosez, G. Slinckx, M. Glineur, P. Hoet, and P. Laroche, Tetrahedron Lett., 2773, (1967).
56. C. W. Jefford and D. T. Hill, *ibid.*, 1957, (1969).
57. N. T. Anh, " Les Règles de Woodward-Hoffmann ", Ediscience, Paris, (1970), p. 17.
58. R. Hoffmann et R. B. Woodward, J. Am Chem. Soc., 87, 395, (1965).
59. C. H. DePuy, Accounts Chem. Res., 1, 33, (1968).

59. R. B. Woodward, " Aromaticity ", Chem. Soc. Special. Publ., 21, 217, (1967).
60. P. B. Sargeant, J. Am. Chem. Soc., 91, 3061, (1969).
61. référence 24, p. 92.
62. R. Hoffmann, Tetrahedron Lett., 2907, (1970).
63. R. Hoffmann and W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc., 93, 6941, (1971).
64. H. Günter, Tetrahedron Lett., 5173, (1970).
65. P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach and H. D. Martin, Helv. Chim. Acta, 54, 1072, (1971).
66. A. D. Walsh, Trans. Faraday, 379, (1949).
67. R. B. Woodward, R. Hoffmann, " The Conservation of Orbital Symetry ", Verlag Chemie, Weinheim, Germany, (1970).
68. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 1475, (1968).
69. J. I. Brauman and D. M. Golden, ibid., 90, 1920, (1968).
70. J. E. Baldwin, A. H. Andrist and R. K. Pindschmidt Jr., Acc. Chem. Res., 5, 402, (1972).
71. P. Laszlo et P. J. Stang, " Spectroscopie Organique ", Hermann, Paris, (1972), p. 158.
72. W. D. Philips, J. Chem. Phys., 25, 949, (1956).
73. J. B. Lambert and J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 87, 3884, (1965).
74. K. L. Williamson, Y-F. Lihsu, F. H. Hall, S. Swager and M. S. Coulter, ibid., 6717, 90, (1968).
75. F. A. Bovey, " Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ", Acad. Press, New York, (1969), p. 211.
76. K. Hirao, H. Nakatsuji, J. Am. Chem. Soc., 95, 31, (1973).
77. référence 75, p. 217 et J. C. E. Gehret, Thèse, No : 1725, Université de Genève, (1975).

78. S. Forsén and T. Norin, Arkiv Kemi, 22, 137, (1964).
79. K. Tori and K. Kitahonoki, J. Am. Chem. Soc. 87, 386, (1965), et les références citées dans cet article.
80. L. M. Jackman, " Nuclear Magnetic Spectroscopy ", p. 112, Pergamon Press, Oxford, (1959).
81. A. A. Bothner-By and J. A. Pople, Ann. Rev. Phys. Chem., 43, p. 1, (1965).
82. P. K. Freeman, M. F. Grostic and F. A. Raymond, J. Org. Chem., 30, 771, (1965).
83. référence 5, p. 146.
84. L. Petrakis and C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., 35, 1243, (1961).
85. R. K. Harris, J. Chem. Soc. Special. Pers. Rep. NMR, vol. 1, 108, (1972).
86. A. D. Cross and P. W. Landis, J. Am. Chem. Soc., 86, 4005, (1964).
87. A. D. Cross, *ibid.*, 86, 4011, (1964).
88. C. W. Jefford, D. T. Hill, L. Ghosez, S. Toppet and K. C. Ramey, *ibid.*, 91, 1534, (1969).
89. nT. Kabengele, Thèse, No : 1660, Univ. de Genève, (1974).
90. H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, " Mass Spectrometry of Organic Compounds ", Holden-Day, San Fransisco (1967).
91. McLafferty, " Interpretation of Mass Spectra ", 2nd ed. W. A. Benjamin Inc., New York, (1973).
92. référence 34, chapitre 7.
93. F. B. Mollary, J. Am. Chem. Soc., 95, 7747, (1973).
94. H. M. Connell, J. Chem. Phys. 27, 226, (1957).

RESUME

Les oléfines homoconjuguées, comme barrélène, homobarrélène, benzobarrélène et cyclooctadiène-1,4, dans leur réaction avec le difluorocarbène donnent lieu seulement aux produits de cyclopropanation. Aucun produit homoquadricyclanique, qui proviendrait de l'addition homo-1,4 du carbène, n'a été observé. L'absence de l'addition homo-1,4 du carbène aux oléfines choisies a été attribuée au fait que cette réaction correspond à une addition nucléophile du carbène. Elle fait donc intervenir l'interaction des orbitales HOMO(carbène)- LUMO(diène) qui se trouve défavorisée, dans les cas étudiés, par rapport à l'interaction électrophile (interaction dominante de l'addition-1,2) du carbène par deux facteurs : 1) la grande différence d'énergie qui sépare les orbitales interagissantes, 2) le recouvrement infavorables de ces mêmes orbitales due à la géométrie des molécules étudiées.

Les produits biscyclopropaniques (39 et 40), résultant de l'addition-1,2 du difluorocarbène au barrélène, subissent tous les deux sous l'effet de chaleur la réaction de cycloaddition intramoléculaire (2 + 2) et non la stéréomutation. Cette observation a été expliquée par un mécanisme concerté qui fait intervenir une " interaction de configuration " à l'état de transition de la réaction considérée.

Dans le présent travail, nous avons aussi décrit et discuté les propriétés spectrales (^1H , ^{19}F , ^{13}C -RMN, et SM) des produits obtenus.

